JAHRGANG IX
1931

NEUE FOLGE

BAND III

LIEFERUNG 2

# MIKROCHEMIE

## Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

**W. BÖTTGER**, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Freiburg i. Br. / **F. FEIGL**, Wien
**H. LIEB**, Graz / **F. PREGL †**, Graz / **R. STREBINGER**, Wien / **R. WASICKY**, Wien.

**Unter Mitwirkung von:**

**E. Abderhalden**-Halle, **H. V. Arny**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Dubsky**-Brünn, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Heidelberg, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **G. Embden**-Frankfurt a. M., **H. v. Euler**-Stockholm, **B. Flaschenträger**-Leipzig, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **H. Gravestein**-Delft, **H. G. Greenish**-London, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Frankfurt a. M., **F. Haurowitz**-Prag, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-New York, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Wien, **H. Kleinmann**-Berlin, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **A. Martini**-Rosario, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **H. Molisch**-Wien, **J. M. Nelson**-New York, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-Königsberg, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pfibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **K. Spiro**-Basel, **E. Starkenstein**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **J. Stoklasa**-Prag, **J. Tillmans**-Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **A. Viehoever**-Philadelphia, **C. Weygand**-Leipzig, **H. Winterstein**-Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhalt:

| | pag. |
|---|---|
| **Fritz Pregl zum Gedächtnis** (H. Lieb) | 105 |
| **Originalabhandlungen:** | |
| J. H. C. Smith and H. W. Milner: A new Micro Method for the Ebullioscopic Determination of Molecular Weights | 117 |
| A. Verdino: Eine neue Hohlgranate für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl | 123 |
| P. Reckendorfer: Über den Nachweis von Fluor in Pflanzen- und Bodenproben | 126 |
| K. L. Maljaroff: Mikrobestimmung des Kalziums und Magnesiums nebeneinander | 132 |
| A. Niethammer: Der mikrochemische Glykosidnachweis unter Hervorhebung der Schwierigkeiten im Gewebe | 136 |
| J. Mika: Mikro-acidimetrische Studien I. | 143 |
| F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann: Über den Nachweis von Gold, Palladium und Silber mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin | 165 |
| **Referate:** | 174 |
| **Bücherschau:** | 195 |
| **Varia:** | 198 |

Mit einem Bildnis und 5 Abbildungen im Text.

**Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.**

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

# Institute for mechanical Precision

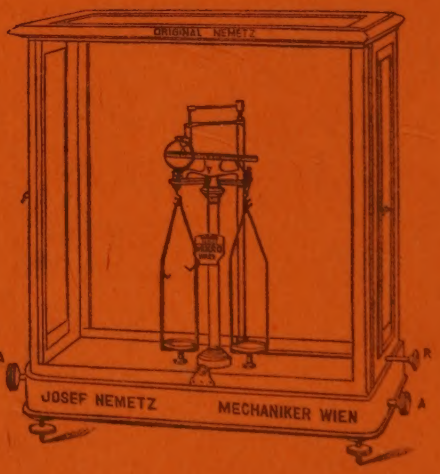
Established 1874 **JOS. NEMETZ** Established 1874

**Vienna, V./1, Sonnenhofgasse Nr. 4. Telephon B-26-4-29.**

**Philadelphia 1221 Archstreet Pa. U. S. A.**

## Scales of Microchemistry

## Scales Mikrohydrostatic




**All Laboratory Apparatus and Reagents for microchemistry**

Especially Reagents of **F. Feigl**, Indicators for the Determination of H-Jon Concentrations. Analytical Balances, Automatic Balances **Patent Nemetz**, Rider Carrier **Patent Nemetz**, Analytical Weights for Druggists, Jewelers, Bankers and other Commercial and Scientific Purposes.

**Demand Catalogue Nr. 1928.**

FRITZ PREGL

3. September 1869 — 13. Dezember 1930

# *FRITZ PREGL*

## *ZUM GEDÄCHTNIS.*

Einer unserer bedeutendsten österreichischen Forscher, FRITZ PREGL, ist uns allzu früh, am 13. Dezember 1930, durch den unerbittlichen Tod entrissen worden. Keiner von uns, die wir ihm näherstanden, kann es fassen, daß der anscheinend völlig gesunde, niemals kränkliche Mann innerhalb weniger Wochen dahingerafft werden konnte. Es soll uns nur ein kleiner Trost sein zu wissen, daß er sich bis in die letzten Wochen seine Arbeitsfreude und Schaffenskraft bewahrt hat und bis an sein sanftes Ende sich seines Zustandes nicht bewußt war. Die wissenschaftliche Welt verliert an ihm einen der Bahnbrecher auf einem ganz neuen Arbeitsgebiete, der quantitativen Mikroanalyse, die Schriftleitung und der Verlag der Zeitschrift „Mikrochemie" einen Förderer, dessen Mitarbeit ihr zur größten Ehre und zu größtem Nutzen gereichte, seine Schüler einen glänzenden Lehrer, einen stets uneigennützigen Berater und väterlichen Freund, die Grazer Universität eines ihrer hervorragendsten Mitglieder.

FRITZ PREGL entstammte einer deutschen Familie in Laibach und wurde dort am 3. September 1869 als Sohn des Kassiers der krainischen Sparkassen RAIMUND PREGL und dessen Gattin FRIDERIKE, geb. SCHLACKER, geboren. Schon frühzeitig verlor er seinen Vater. Nach Absolvierung des deutschen Gymnasiums in

Laibach bezog er im Jahre 1887 die Universität in Graz, um sich dem Studium der Medizin zu widmen. Hier vollendete er auch seine Studien und wurde im Jahre 1894 zum Doktor der gesamten Heilkunde promoviert. Seitdem lebte und schaffte er, abgesehen von zwei Unterbrechungen, immer in Graz und ist mit dieser Stadt und ihrer Universität so verwachsen gewesen, daß er mehrere ehrenvolle Berufungen nach Berlin und Wien ablehnte. In Graz fand er eben den ihm zusagenden Freundeskreis, hier konnte er sich seinem Lieblingsgebiete vollkommen widmen, hier hatte er ein nach seinen Wünschen eingerichtetes, schönes Institut, in welchem er auch genügend Platz hatte, um die für die Ausbreitung seiner Methodik nötigen Ausbildungskurse abhalten zu können.

Schon während PREGL's Studienzeit wurden mehrere Lehrer auf seine Begabung und Fähigkeiten aufmerksam. So kam es, daß er von ALEXANDER ROLLETT noch vor Vollendung seiner Medizinstudien zum Hilfsassistenten am physiologischen Institute bestellt wurde. Unter Leitung seines großen Lehrers erhielt er eine gründliche Ausbildung in Physiologie. Der intensive wissenschaftliche Betrieb in ROLLETT's Institut und die zahlreichen, für die Vorlesungen vorzubereitenden physiologischen Experimente brachten es mit sich, daß PREGL schon damals mit den verschiedensten feinen Apparaten und Instrumenten umgehen lernte und in seiner Vorliebe für methodische Probleme eine besondere Förderung erhielt, ein Umstand, der für seine weitere wissenschaftliche Entwicklung von entscheidender Bedeutung wurde. Vom Anfang an zeigte PREGL für die chemische Seite der Physiologie mehr Neigung. Daher ist es nicht verwunderlich, daß seine Erstlingsarbeiten physiologisch-chemischen Probleme behandeln. In der einen be-

schäftigte er sich mit der Frage der Gewinnung, den Eigenschaften und Wirkungen des Darmsaftes vom Schafe, in der anderen mit den Ursachen der hohen Werte des C/N-Quotienten des normalen menschlichen Harns, einem Problem, das in neuerer Zeit wieder von verschiedenen Seiten studiert wird. Mit dieser Arbeit habilitierte er sich im Jahre 1899 für das Gesamtgebiet der Physiologie. Da PREGL niemals Halbheiten liebte, so entschloß er sich in diesen Jahren auch noch zum Studium der Chemie. In diesem Entschluß wurde er bestärkt durch den freundschaftlichen Verkehr mit ZDENKO SKRAUP, dem damaligen Vorstand des chemischen Instituts, unter dessen Leitung er alle praktischen Aufgaben für Chemiker mitmachte und schließlich eine wissenschaftliche Arbeit über die Acetylierung der löslichen Stärke veröffentlichte. Als nach ROLLETT's Tode im Jahre 1903 die Lehrkanzel für Physiologie verwaist war, wurde PREGL mit der ehrenvollen Aufgabe betraut, die Lehrkanzel durch ein Jahr bis zur Neubesetzung durch seinen älteren Freund OSKAR ZOTH zu supplieren. In dieser Zeit erfolgte auch seine Ernennung zum Extraordinarius.

Um sich eine noch gründlichere und umfassendere Ausbildung aus Chemie zu verschaffen, begab sich PREGL im Herbst 1904 auf eine einjährige Studienreise nach Deutschland. Sein Weg führte ihn zunächst nach Tübingen zu GUSTAV HÜFNER, bei dem er eine Arbeit über die Kohlenoxydverbindung des Blutfarbstoffes ausführte. Dann ging er für kurze Zeit zu WILH. OSTWALD nach Leipzig, um sich verschiedene Methoden der physikalischen Chemie zu eigen zu machen, und schließlich für ein Semester zu EMIL FISCHER nach Berlin. Hier trat er in freundschaftlichen Verkehr zu E. ABDERHALDEN und studierte mit ihm zusammen die Hydro-

lyseprodukte von Eieralbumin sowie die chemische Natur eines im normalen menschlichen Harn vorkommenden, schwer dialysablen Eiweißabkömmlings.

Nach seiner Rückkehr nach Graz trat PREGL im Herbst 1905 bei K. B. HOFMANN am medizinisch-chemischen Institute der Universität Graz als Assistent ein und erhielt einen Lehrauftrag für physiologische Chemie. Hier reorganisierte er den praktischen Chemie-Unterricht für Mediziner, insbesondere durch größere Berücksichtigung von physiologisch-chemischen Übungsaufgaben, und entfaltete eine rege wissenschaftliche Tätigkeit auf verschiedenen Gebieten. Vor allem beschäftigte er sich sehr erfolgreich mit der Darstellung und Isolierung sowie mit der Konstitutionsermittlung der Gallensäuren. Die Arbeiten über die Bausteine der Eihaut *(membrana testacea)* des Vogeleies und der hornigen Auskleidung des Vogelmagens, Koilin genannt, beides erstarrte Drüsensekrete, die als solche unter den anderen Sekreten eine Sonderstellung einnehmen, wurden mit dem Ziele ausgeführt, hier vielleicht biologische Beziehungen aufzudecken. Dazu sind auch die Untersuchungen über die Eihäute der Selachiereier zu zählen. In diesen Jahren ersann und baute er mehrere Laboratoriumsgeräte zur Extraktion von wäßrigen Lösungen, zum Trocknen im Vakuum, und insbesondere einen sehr praktischen, automatisch regulierbaren und zeitsparenden Verbrennungsofen zur Elementaranalyse.

Im Jahre 1910 folgte PREGL einem Rufe als Ordinarius an das medizinisch-chemische Institut der Universität in Innsbruck. Sein erstes Streben war auch hier darauf gerichtet, den Unterricht der Mediziner aus Chemie auszugestalten, wozu es aber an einem entsprechenden Übungslaboratorium fehlte. Dank dem Entgegenkom-

men der Unterrichtsverwaltung konnte er diesem Mangel bald durch Errichtung eines solchen abhelfen. Der Chemie-Unterricht der Mediziner lag ihm überhaupt so sehr am Herzen, daß er nicht früher ruhte, bis er in der Folgezeit die von ihm stets vertretene Idee durchgesetzt hatte, daß die Studierenden der Medizin an den österreichischen Hochschulen ihren gesamten Unterricht aus Chemie ausschließlich an den hierfür geschaffenen medizinisch-chemischen Instituten erhalten; denn nur an diesen Instituten kann der Unterricht vom Anfange an auf die besonderen Bedürfnisse des Mediziners und späteren Arztes eingestellt werden.

Pregl's dreijährige Tätigkeit in Innsbruck gehört zu den fruchtbarsten seines Lebens. Dort entstand in den Grundzügen sein großes Lebenswerk, die quantitative organische Mikroanalyse, die seinem Namen Weltgeltung verschaffte. Indem er sich zunächst der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes zuwandte, beschritt er fast vollkommenes Neuland, ein Arbeitsgebiet, das so ganz seinem Wesen und seiner Begabung entsprach. Hier konnte er neue Methoden schaffen und Methoden vervollkommnen, neue Apparate erfinden, wobei ihm sein Scharfsinn, seine Geschicklichkeit im Glasblasen, seine Exaktheit in jeder Beziehung besonders zustatten kam. Und daß Pregl ein Mann von besonderer Geschicklichkeit war, dafür spricht wohl auch der Umstand, daß er sich in jungen Jahren gerade als Augenarzt praktisch betätigte und schwierige Operationen ausführte. Bis zum Ende des Jahres 1911 hatte er die sich gestellte Aufgabe, für die Elementaranalyse Methoden mit wesentlich geringeren Substanzeinwaagen zu schaffen, im allgemeinen erreicht, eine Aufgabe, zu der aus Mangel an Material bei seinen Gallensäureforschungen, vor allem bei den Versuchen zur Aufklärung der chemischen Zu-

sammensetzung der Choloidansäure, gedrängt worden war. Rastlos arbeitete er jedoch an der Vervollkommnung und Verfeinerung der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs weiter, schuf an Stelle der früheren empirischen Schnellmethode eine exakte gasvolumetrische Stichstoffbestimmung sowie eine neue bequeme Methode zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels; auch für die Ermittlung von Atomgruppen in organischen Verbindungen arbeitete er damals schon Verfahren aus, so daß die quantitative Bestimmung der Methoxyl- und Methylimidgruppen, sowie der Carboxylgruppen mit Einwaagen von nur 2 bis 5 mg durchführbar wurden. Und schließlich machte er damals die ersten erfolgreichen Versuche zur Mikrobestimmung des Molekulargewichtes aus der Siedepunktserhöhung. In diesem Zusammenhange soll besonders darauf hingewiesen werden, daß es PREGL's bleibendes Verdienst ist, sofort bei Inangriffnahme seiner quantitativen mikroanalytischen Forschungen erkannt zu haben, daß er seine Pläne mit den bis dahin verwendeten Mikrowaagen, die eine außerordentlich geringe Tragfähigkeit besitzen, nicht durchführen könne. Er entdeckte in der von KUHLMANN (Hamburg) gebauten „Probierwaage für Edelmetalle", für welche eine Genauigkeit der Wägung von 0,01 bis 0,02 mg garantiert war, ein Instrument, das bei Belastungen bis zu 20 g Wägungen mit einer Genauigkeit von ±0,001 mg zuläßt. Ohne diese Waage wäre die quantitative Mikroanalyse in ihrer heutigen Gestaltung unmöglich.

PREGL's Arbeitsintensität war damals so groß, daß wir tagtäglich erst spät abends das Laboratorium verließen, um nach gemeinsamem Abendessen ins Kaffehaus zu wandern und dort noch stundenlang über alle experimentellen Ergebnisse und Fehlermöglichkeiten der Methoden nachzusinnen und den Bau neuer

Apparate auf einfachen Rechnungszetteln zu entwerfen. Und so manche gute Idee entstand bei diesen gemütlichen Sitzungen. Es ist für PREGLS Wesen ferner bezeichnend, daß er, sobald er einen neuen Gedanken gefaßt hatte, sofort an seine Verwirklichung schritt und nicht eher locker ließ, als bis er ihn durchgeführt hatte. So war es unter anderm bei der Einführung der MARIOTTE-schen Flasche für die C-H-Bestimmung. Der früher verwendete Quecksilbergasometer konnte nur von sehr Geübten richtig gehandhabt werden und hatte mancherlei Nachteile, die zu beseitigen sich PREGL schon längere Zeit bemühte. Auf einer Reise in Südtirol kam ihm plötzlich die Idee, es müßte der Quecksilbergasometer durch die MARIOTTE'sche Flasche ersetzbar sein. Unvermittelt unterbricht er die Reise, eilt nach Innsbruck und ruht nicht eher, als bis er in dieser Richtung einen vollen Erfolg erzielt hat. Auch die besondere Vorliebe für die analytische Chemie, vor allem deren quantitativen Teil, erklärt sich aus seinem Wesen; denn nichts konnte ihm größere Befriedigung bereiten als die Übereinstimmung einer im Experiment gefundenen mit der berechneten Zahl. Oft stand er nach Beendigung einer Elementaranalyse mit dem Rechenschieber in der Hand hinter dem Analytiker, um möglichst rasch zu erfahren, ob die Ergebnisse mit der Berechnung übereinstimmen. Und jedesmal, wenn dies zutraf, war eine freudige Erregung an ihm zu bemerken. Zur Lösung all dieser mühevollen und zeitraubenden mikroanalytischen Probleme, die heute so sorgfältig durchgearbeitet und erprobt sind, daß sie auch bei mittelmäßiger Geschicklichkeit leicht erlernt werden, stand PREGL nicht etwa ein großer Stab von Mitarbeitern zur Seite. Er schaffte vielmehr am liebsten allein, da er ja selbst am Experimentieren und Beobachten die größte Freude hatte, und ließ

sich dabei höchstens von einem Assistenten unterstützen. So ist es zu verstehen, daß nur wenige an der Entwicklung des großen Werkes haben mitwirken können: Max De Crinis, der erste Assistent Pregl's in Innsbruck, darauf S. Edlbacher und dann durch viele Jahre der Verfasser dieser Zeilen. Es war zwar eine strenge Schule, und doch erinnert sich jeder von uns gerne dieser schönen Zeiten, da wir dabei auch den Menschen Pregl in seiner Selbstlosigkeit, Bescheidenheit und Güte kennenlernen konnten.

Im Herbst 1913 kehrte Pregl nach Graz zurück, um als Nachfolger Hofmann's die Leitung des Medizinisch-chemischen Instituts zu übernehmen. Diesem Rufe war er um so lieber gefolgt, als er nicht nur *unico loco* vorgeschlagen war, sondern auch eine ihm vertraute, bedeutend größere Arbeitsstätte fand, an der er seine ersten Versuche in der Mikroanalyse begonnen hatte. Im Grazer Institut gingen die mikroanalytischen Arbeiten weiter. Noch immer hielt Pregl mit einer auch weiteren Kreisen zugänglichen Veröffentlichung seiner umfangreichen Forschungsergebnisse zurück; denn abgesehen von einer Mitteilung über die in den ersten zwei Jahren entstandenen, vielfach überholten Erfolge in Abderhalden's Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Band V (1912), die wenig Beachtung fanden, hatten nur zwei Experimentalvorträge Pregl's in Berlin und Wien in Fachkreisen einiges Aufsehen gemacht. Er ließ sich eben von dem Gedanken leiten, lieber alle möglichen Schwierigkeiten und Fehlerquellen vorher genau kennenzulernen und möglichst einwandfreie Methoden in einheitlicher Darstellung bekanntzugeben, als sich in Einzelpublikationen zu verlieren. Außerdem wollte er sich darüber Gewißheit verschaffen, ob sich seine Methoden auch in den Händen anderer bewähren. Dazu schien ihm die persönliche

Unterweisung von Schülern und Fachgenossen, die sich allmählich für die Mikroanalyse zu interessieren begannen, von größter Wichtigkeit. Stets stellte er in liebenswürdigster Weise seine Arbeitsräume und Apparate den Interessenten zur Verfügung und scheute nicht die Mühe, oft selbst die Unterweisung in den Mikromethoden vorzunehmen. Aus diesen gelegentlichen Unterweisungen entwickelten sich in der Folge regelmäßig abgehaltene Kurse über die quantitative organische Mikroanalyse, die schon von Hunderten von Fachgenossen aus der ganzen Welt besucht worden sind und noch weiter besucht werden. Diese Kurse haben in erster Linie dazu beigetragen, daß PREGL's Methoden verhältnismäßig rasch Verbreitung fanden. Erst auf Grund der zahlreichen Erfahrungen, die bei diesen Unterweisungen gesammelt wurden, und über Drängen seiner Schüler und vieler Fachgenossen entschloß sich PREGL, die Ergebnisse seiner Forschungen in einer Monographie über die quantitative organische Mikroanalyse niederzulegen, die im Jahre 1917 bei Springer (Berlin) erschien, welcher in den Jahren 1923 und 1930 die zweite und dritte Auflage folgte. Das Buch, das auch in mehrere Sprachen übersetzt wurde, zeichnet sich durch eine fließende Darstellung des an sich spröden Stoffes und trotz seiner Ausführlichkeit durch große Klarheit aus, so daß danach PREGL's Methoden wohl auch ohne andere Anleitung, wenn auch mühsam, erlernt werden können.

Die Neuauflagen sind durch zahlreiche, nicht unwichtige Beobachtungen und Erfahrungen über die bereits bekannten Mikromethoden und mehrere neue, von PREGL und seinen Schülern ausgearbeitete Verfahren bereichert. Ewähnt seien die Verbesserungen bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL, die Bestimmung der Azetylgruppen, des Arsens, des Quecksilbers, des Rück-

standes mittels der Mikromuffel, des Molekulargewichtes in Flüssigkeiten sowie auch einzelne aus anderen Laboratorien stammende Methoden, die sich in den Mikrokursen bewährt haben. Für den organischen Chemiker sind auch PREGL's Notizen über die Reinigung kleiner Substanzmengen wertvoll, in denen er zeigt, wie man wenige Milligramm einer Substanz möglichst verlustlos sublimieren, umkristallisieren, abfiltrieren oder absaugen kann. Seine Mikrozentrifugalnutsche ist ein äußerst praktisches Gerät, um so geringfügige Substanzmengen, wie man sie für ein oder zwei Mikroelementaranalysen braucht, von der Mutterlauge zu trennen und diese gleichzeitig restlos zu gewinnen.

Die überragenden Leistungen in der quantitativen organischen Mikroanalyse fanden zunächst seitens der Wiener Akademie der Wissenschaften ihre äußere Anerkennung durch die Erteilung des Lieben-Preises für Chemie an PREGL (1914), dann durch die Verleihung des philosophischen Ehrendoktorats der Universität Göttingen (1920) und schließlich durch die Erteilung der höchsten wissenschaftlichen Auszeichnung, des Nobelpreises für Chemie im Jahre 1923. Die Stadt Graz ehrte den Forscher durch Verleihung des Ehrenbürgerrechtes. PREGLS Mikromethoden bedeuten ja nach den Aussprüchen von G. GOLDSCHMIEDT und E. SPÄTH den größten Fortschritt auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse seit LIEBIG's Zeiten.

Die Auswirkungen der Mikromethoden auf die verschiedensten Teilgebiete der Chemie und andere naturwissenschaftliche Forschungsgebiete im einzelnen auseinanderzusetzen, ist heute wohl nicht mehr nötig, besonders nicht für die Leser dieser Zeitschrift. Sie sind kurz und alles umfassend in dem

schönen Festgruß zum Ausdruck gebracht, den FRIEDRICH EMICH im Namen der Schriftleitung und des Verlages der „Mikrochemie" PREGL zum 60. Geburtstage gewidmet hat, in welchem es heißt: „Der Ausbau der Mikromethoden, an dem Sie den hervorragendsten Anteil haben, hat eine ursprünglich kaum geahnte Reihe von Auswirkungen gehabt, Auswirkungen, die selbst in unserer an großen Entdeckungen und Erfindungen so reichen Zeit allgemeine Bewunderung erregen müssen. Unzählige Untersuchungen rein wissenschaftlicher, physiologischer, medizinischer und technischer Richtung sind seit Einführung der Mikroanalyse überhaupt erst ermöglicht worden, und die Zahl der Arbeiten, deren Durchführung Ihre Methoden erleichtert haben, geht wohl in die Tausende." „Die Ersparnisse an Material, Zeit und Mühe haben das Tempo des Fortschrittes der Wissenschaft erheblich beschleunigt, und die Mikromethoden sind längst zu einem unentbehrlichen Rüstzeug des Chemikers geworden."

Mit der Ausarbeitung der quantitativen organischen Mikroanalyse ist jedoch PREGL's wissenschaftliche Tätigkeit keineswegs erschöpft. Zahlreiche praktische Fragen der Medizin beschäftigten ihn zeit seines Lebens. Er verfeinerte und vereinfachte das Dialysierverfahren zum Fermentnachweis nach ABDERHALDEN, schuf hierfür eine neue Methode unter Benützung des PULFRICH'schen Eintauchrefraktometers, so daß diese Reaktion nunmehr mit wenigen Tropfen Serum ausführbar ist, schuf ferner eine einfache Methode zur Untersuchung der funktionellen Leistungen beider Nieren und bereicherte den Arzneischatz durch die nach ihm benannte Jodlösung, die als mildes, aber hoch wirksames Desinfektionsmittel für die verschiedensten Zwecke in der medizinischen Praxis Verwendung findet. Die klinische Medizin wurde durch

Pregl mannigfaltig angeregt und seinen klinischen Kollegen stellte er sich in chemischen und physiologisch-chemischen Fragen jederzeit uneigennützig mit Ratschlägen zur Verfügung.

Pregl war ein zu reger Geist, als daß er verschiedene andere praktische Fragen, die mit seinem Fache in Beziehung standen, unberücksichtigt gelassen hätte. Fast durch 30 Jahre betätigte er sich als Gerichtschemiker, und in den letzten zehn Jahren wurden sämtliche gerichtschemischen Untersuchungen aus Steiermark und Kärnten in seinem Institut durchgeführt. Als Mitglied des steiermärkischen Landessanitätsrates und in den letzten Jahren auch des Obersten Sanitätsrates in Wien entwickelte er eine umfangreiche Gutachtertätigkeit. In den Kriegsjahren führte er für die Militärbehörden zahlreiche Untersuchungen aus und stellte sich dem Kriegsministerium als Berater in Fragen des Gaskampfes freiwillig zur Verfügung.

Was die akademische Jugend an Pregl als Lehrer verliert, können nur die beurteilen, die Gelegenheit hatten, seine überaus klaren Vorlesungen und Vorträge zu hören, die er durch seine Experimentierkunst und humorvollen Bemerkungen stets spannend und interessant zu gestalten wußte. Sie verliert an ihm aber auch einen wahren Freund und stillen Wohltäter, der in den Zeiten der größten Not als einer der Tätigsten mithalf, die deutsche Hochschulmesse zu gründen und seine ganze Kraft durch Jahre dieser wohltätigen Institution zur Verfügung stellte. Und die Zahl derer, denen er durch Zuschüsse die Vollendung ihrer Studien erleichterte, ist nicht gering.

Der Mensch Pregl ist von uns gegangen, sein Geist aber wird in seinem Werke weiterleben.

H. Lieb.

# Originalabhandlungen.

## A new Micro Method for the Ebullioscopic Determination of Molecular Weights.

By **James H. C. Smith** and **Harold W. Milner.**

From the Division of Plant Biology of the Carnegie Institution of Washington.

*(Eingelangt am 12. Mai 1930.)*

Recently MENZIES and WRIGHT[1]) have developed an accurate ebullioscopic method for the determination of molecular weights, in which the differential thermometer is used to measure the rise in boiling point. Since this method proved to have many advantages over others which we have tried, it seemed desirable to develop a micro modification of the apparatus which might also prove more convenient than the micro ebullioscopic methods now in use[2]). We have found this micro modification to be of considerable value and are making this report in the hope that the method may be useful to others who find it necessary to work with small quantities of materials.

Experiments have shown that satisfactory results can be obtained by using as little as three cubic centimeters of solvent and five to twenty-five milligrams of solute. The quantity of solute necessary depends upon its molecular weight and the physical constants of the solvent used. It has been found that the proposed method has three distinct advantages over the micro

[1]) MENZIES, A. W. C. and WRIGHT, S. L., Jour. Amer. Chem. Soc., **43**, 2314 (1921); MENZIES, A. W. C., ibid., **43**, 2309 (1921).

[2]) PREGL, F., Quantitative Organic Micro Analysis, English translation by Ernest Fyleman, p. 164 (P. Blakiston's Son & Co. 1924).

modification of BECKMANN's method: (a) it does not require a supply of platinum tetrahedra; (b) it substitutes a differential thermometer, which may be made in any laboratory, for the expensive, and in America, difficultly obtainable micro BECKMANN thermometer; and (c) more accurate readings are easily obtained because the observed change is much greater in the differential than in the BECKMANN thermometer.

### *Apparatus.*

The apparatus consists of three parts: I, the boiling tube; II, the differential thermometer; and III, the Cottrell pump. A detailed diagram of these, drawn to scale, is shown in Fig. 1. A comparison of this arrangement with that of MENZIES and WRIGHT shows the way in which the original apparatus has been modified to adapt it to the use of smaller quantities of materials.

One addition to the original apparatus is the tungsten wire, W, sealed through the bottom of the boiling tube. This wire enables the liquid to boil without bumping and directs the bubbles of vapor thru the pump.

In the construction of the differential thermometer it is highly desirable that a small bubble always be left in the bulb, $B_1$, even though all of the liquid in the thermometer has been drawn back into this bulb. If this is not done, it sometimes happens that the fluid rushes back and completely fills the bulb, making it impossible to break the liquid away from the wall without removing the thermometer from the apparatus.

Part I is constructed from Pyrex glass, but parts II and III are made from ordinary soft glass.

### *Manipulation.*

The manipulation described by MENZIES and WRIGHT has been modified slightly. To make the method clear we will give it in detail.

The boiling tube is firmly clamped in a perfectly vertical position. An asbestos board, 10 $cm^2$, with a 5 mm hole in its center, is placed under the boiling tube so that the tungsten wire, W, protrudes thru the hole. Water is then started thru the condenser and 3,00 cc. of solvent is pipetted into the bulb, F. The alcohol

lamp which is used as the source of heat is placed directly under the tungsten wire and the flame adjusted so that the liquid will reflux gently from the condenser. A standard thermometer is then inserted into the vapors and the true boiling point of the solvent determined to the nearest tenth degree. The amount of solvent actually present in the bulb, F, is then determined by removing the alcohol flame, quickly checking the ebullition by touching the bottom of F with a beaker of water and immediately reading the

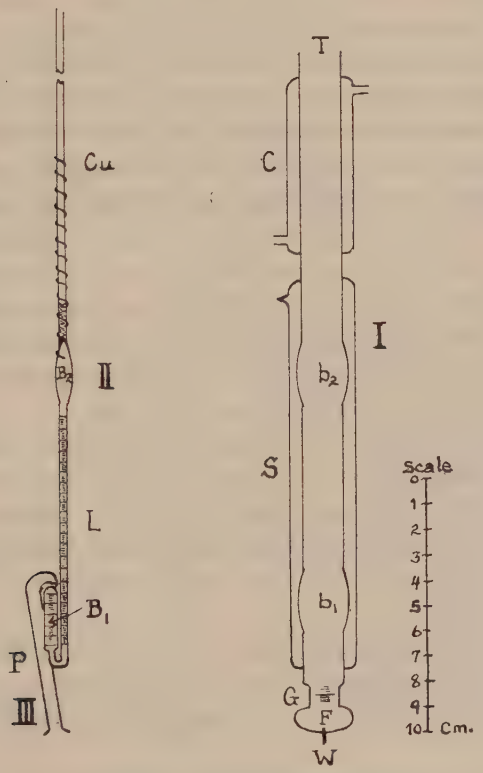



Figure 1. Diagram of Apparatus, drawn to scale.

I. T, boiling tube; C, condenser; S, vacuum jacket; F, boiling bulb, 3,0 cc. capacity to large mark; G, 0,1 cc. graduations; W, tungsten wire; $b_1$ and $b_2$ enlargements to accommodate thermometer bulbs.

II. Cu, copper sprial; L, etched millimeter scales; $B_1$ and $B_2$, thermometer bulbs.

III. P, Cottrell pump.

volume of the solvent from the graduation, G, which has been calibrated previously.

The standard thermometer is then removed and the apparatus assembled for the determination of the rise of boiling point. The pump is lowered over the tungsten wire. The differential thermometer is then clamped in such a position that its lower bulb is directly under the upper opening of the pump, but not in contact with it. Furthermore, the thermometer should not touch any portion of the boiling tube. The alcohol lamp is then returned to its original position and the liquid boiled briskly enough to pump it in an almost continuous stream over the lower bulb of the thermometer. Then, at intervals of one or two minutes, readings are made on the millimeter scales etched on the thermometer. When the readings have become constant they are recorded.

A pellet, made in a PREGL press[3]), is weighed accurately to a few thousandths of a milligram and is then introduced into the boiling tube. Again the thermometer liquid is allowed to become constant and the readings recorded. This may require five or ten minutes. Additional pellets then may be introduced and the corresponding records made. From the data thus accumulated the molecular weight of the solute may be calculated, using the constants given in the paper by MENZIES and WRIGHT.

If the molecular weight of a non-volatile viscous liquid is to be obtained, the liquid may be introduced into the apparatus in a small glass tube, $2 \times 15$ mm, constricted to a pin-hole opening at one end. It has been found that the solvent will quickly remove the solute from such a tube, yet the tube will retain the sample during the weighing.

When the proper precautions are taken it has been found that the differential thermometer can be read with an accuracy of 0,1 mm and the volume of the solvent in bulb F of 0,03 cc.

### *Precautions to be taken.*

To obtain results of the accuracy indicated, care must be taken (a) that an almost constant stream of liquid be pumped over the lower bulb of the differential thermometer, and that most

[3]) PREGL, F., l. c., Pp. 169, 170.

of the ebullition take place thru the pump, (b) that the flame be shielded from drafts, since fluctuation of the flame will be accompanied by fluctuations of the thermometer reading, (c) that the upper bulb of the differential thermometer be well laved by condensed solvent flowing down the copper spiral, and (d) that water be not condensed from the atmosphere onto the inner surface of the boiling tube. This is best accomplished by circulating water from a reservoir at room temperature through the condenser at a constant rate of about 4 cc. per minute.

### *Experimental data.*

The data given in Table 1 will show the magnitude of the quantities observed and the degree of accuracy which may be expected. The terms and abbreviations in the table are self-explanatory. The constants, factors, and method of calculation were all taken from the original paper by MENZIES and WRIGHT.

Table 1.

| Solute | Wt. of Sample | Rise in mm | Rise in B. P. | Mol. Wt. Obs. | Mol. Wt. Calc. |
|---|---|---|---|---|---|
| Urethane . . . . . | 15,18 mg. | 17,7 | 0,09300 | 88,8 | |
| | 16,00 | 18,7 | 0,09825 | 88,9 | 89,06 |
| p-Toluidine . . . . | 17,24 | 16,5 | 0,08669 | 108,2 | |
| | 16,14 | 15,5 | 0,08144 | 107,9 | 107,08 |
| Vanillin . . . . . | 12,40 | 17,7 | 0,08949 | 152,8 | |
| | 12,84 | 18,3 | 0,09252 | 153,1 | 152,10 |
| Diphenylamine . . . | 11,48 | 14,8 | 0,07483 | 169,3 | |
| | 10,84 | 14,0 | 0,07078 | 169,4 | 169,20 |
| Naphthalene . . . . | 9,45 | 7,5 | 0,07598 | 127,3 | |
| | 10,45 | 7,9 | 0,08003 | 129,1 | 128,1 |
| Triphenylmethane . . | 19,31 | 7,8 | 0,07901 | 241,8 | |
| | 18,45 | 7,4 | 0,07496 | 243,5 | 244,1 |

The molecular weights of urethane and p-toluidine were determined in ethanol; vanilin and diphenylamine in benzene; and naphthalene and triphenylmethane in chloroform. The volumes and constants of the solvents used in making the calculations for the above table are:

Ethanol; B. P. 78,4°, K 1,58, Factor 0,005254, V 2,9 cc.
Benzene; B. P. 79,5°, K 3,20, Factor 0,005056, V 2,9 cc.
Chloroform; B. P. 60,8°, K 2,77, Factor 0,01013, V 2,8 cc.

In conclusion we want to thank Dr. H. A. SPOEHR, director of this laboratory, for his interest and suggestions during the course of this work.

# Eine neue Hohlgranate für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl.

Von **A. Verdino.**

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Alle bisher zum Erhitzen der Bleisuperoxydschichte verwendeten Granaten, die teils mit Gas, teils mit elektrischem Strom geheizt wurden, hatten mancherlei Nachteile; denn entweder war die notwendige Temperaturkonstanz, wie bei der sogenannten Kupfergranate PREGL's, infolge der Schwankungen des Gasdruckes nur schwer zu erreichen oder waren die mit Flüssigkeit gefüllten Granaten sehr schwierig abzudichten und außerdem nur auf umständlichem Wege zu reinigen. Es ist zwar von FR. HERNLER vor nicht langer Zeit eine temperaturkonstante Granate zur C-H-Bestimmung beschrieben worden (vergl. PREGL-Festschrift, Wien 1929, S. 148), doch ist diese verhältnismäßig kompliziert und bedarf mancher Aufmerksamkeit von seiten des Arbeitenden.

Es ist nun unserem Institutsmechaniker, Herrn ANTON ORTHOFER, gelungen, diese Schwierigkeiten zu beseitigen, und zwar auf eine Art, die nicht nur die Temperaturkonstanz gewährleistet und die einwandfreie Abdichtung gestattet, sondern auch die rasch durchzuführende Reinigung auf einfachem Wege ermöglicht.

Die neue Hohlgranate hat dieselben Ausmaße wie die Hohlgranate von PREGL, besteht also aus einem hart gelöteten Hohlkörper von 65 mm Länge und 30 mm äußerem Durchmesser, der für die Lagerung des Verbrennungsrohres axial einen zylindrischen Raum umschließt, dessen Durchmesser 11 mm beträgt. Ferner enthält auch diese Hohlgranate in ihrer ganzen Länge eine zylindrische Bohrung von 3 mm Durchmesser, die es gestattet, den für die

Erwärmung der zwei kapillaren Verengungen des Chlorkalziumrohres dienenden Kupferbügel darin zu verschieben. Auf der Oberseite der Granate ist ein 6 mm starkes Metallrohr von 40 cm Länge eingeschraubt, das aber in gewissen Abständen kleine Öffnungen mit verschieden großen Durchmessern besitzt und am

oberen Ende ein Schraubengewinde trägt. Über das Metallrohr ist ein Glasrohr aus Jenaer Hartglas von 39 cm Länge und 14 mm innerer Weite geschoben und mit einer aus fehlerlosem Kork geschnittenen Korkringdichtung auf den Hohlkörper aufgesetzt. Als Abschluß der Glasröhre wird am oberen Ende eine durchlochte Metallkappe aufgesetzt und mit einer Schraubenmutter, die trichterartig gebaut ist und daher ein leichtes Einfüllen der Flüssigkeit gestattet, niedergepreßt und fixiert. Der zwischen dem

Glasrohr und dem Hohlkörper befindliche Dichtungsring bewirkt eine vollkommene Abdichtung, wobei aber bei neuen Ringen die Schraube so lange nachgezogen werden muß, bis die Dichtung erfolgt ist.

Die Hohlgranate wird mit zirka 30 ccm Dekalin gefüllt. Die anfangs im Rohre stehende Flüssigkeit wird erst bei beginnendem Erhitzen nach Verdrängung der Luft aus dem Hohlkörper eingesaugt. Das Sieden der Flüssigkeit in der neuen Hohlgranate erfolgt wegen der größeren Dimensionierung des Glasrohres viel regelmäßiger und ruhiger. Die im Innern des Metallrohres in die Höhe siedende Flüssigkeit fließt durch die angebrachten seitlichen Öffnungen in den von der Glasröhre gebildeten Hohlraum und wird dort rasch abgekühlt. Ein Hochsieden der Flüssigkeit bis zum Überfließen, wie es bei den bisher verwendeten Hohlgranaten bei Anfängern oder unaufmerksamer Bedienung des öfteren vorkam, ist ausgeschlossen und auch die dadurch bedingte Feuersgefahr gebannt.

Die Verharzung der verwendeten Flüssigkeit — in unserem Institut wird Dekalin verwendet — tritt leider auch bei der neuen Hohlgranate auf und überzieht das Glasrohr mit einem braunen Beschlag, der von Zeit zu Zeit entfernt werden muß, um das Sieden der Flüssigkeit beobachten zu können. Zum Zwecke der Reinigung wird die Einfüllschraube samt der Metallkappe entfernt, das Glasrohr abgenommen und mechanisch oder mit konzentrierter Schwefelsäure gesäubert. Sollte ein Auswechseln des Korkringes notwendig sein, so kann dies durch Heben des am unteren Ende des Glasrohres befindlichen Metallringes, der dadurch den Korkring freilegt, leicht durchgeführt werden.

Jeder Mikroanalytiker, der die Mängel der alten Granaten kennt, wird die neue Hohlgranate gerne in Verwendung ziehen. Sie ist durch die Firma Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4, zu beziehen, ist gesetzlich geschützt und zum D. R. G. M. angemeldet.

# Über den Nachweis von Fluor in Pflanzen- und Bodenproben.

Von **Paul Reckendorfer.**

Aus dem chem. Laboratorium der Bundesanstalt für Pflanzenschutz in Wien.

*(Eingelangt am 27. März 1930.)*

Die oberste lockere Schichte der Erdrinde, soweit dieselbe einen Standort und eine Nährquelle für Pflanzen abzugeben in der Lage ist, wird schlechthin „Boden" genannt. Derselbe ist für die Vegetation von großer Wichtigkeit, zumal die Pflanze darin einen großen Teil ihrer Nahrung findet. Er entsteht durch Verwitterung zahlreicher Gesteinsarten, die von verschiedenen Salzen aller für die Pflanze notwendigen Metalle gebildet werden. Unter diesen Mineralien kommt dem fluorhaltigen Apatit eine nicht unwesentliche Rolle zu.

Apatit, ein phosphorsaurer Kalk, öfters mit Fluorgehalt, ist in den Tiefen- und Ergußgesteinen sehr verbreitet und derart oftmals ein Bestandteil des Bodens und somit die Quelle, aus der die Pflanze ihren Fluorgehalt schöpft. Nicht immer aber ist es der Pflanze möglich, auf fluorhaltigem Boden zu vegetieren, weshalb nicht jede Pflanze, auch gleicher Gattung, einen Fluorgehalt aufweisen muß, ganz abgesehen davon, daß das prozentuale Ausmaß einer Fluoranreicherung verschieden sein kann.

Es gibt aber noch eine Möglichkeit, durch die eine Pflanze, wenngleich sie auf fluorfreiem Boden lebt und demnach daraus Fluorsalze nicht aufzunehmen vermag, zu einem Gehalt an Fluor kommen kann, nämlich durch Rauchschaden. Zu den Verbindungen des Fluors gehört auch die Fluorwasserstoffsäure, meistens Flußsäure genannt. Diese hydrophile Säure ist in den Rauchgasen und Exhalationen fluorverarbeitender Betriebe enthalten und muß im

Hinblicke auf ihre außerordentliche Giftwirkung als für die Pflanze schädlich betrachtet werden. Auch Siliciumtetrafluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure, die entweder für sich allein oder als Begleiter der Fluorwasserstoffsäure in den Abgasen und Rauchschwaden vorkommen können, müssen als schwer pflanzenschädigende Stoffe bezeichnet werden. Ähnlich den Schwefligesäure- und Schwefelsäureschäden unterscheidet man auch hier, je nach der Schadenswirkung als Folge des Gehaltes der Luft an diesen Fluorverbindungen, akute, chronische und unsichtbare Schäden.

Es wird also Pflanzen geben, die außer den für ihre Entwicklung unumgänglich notwendigen Nährelementen: Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Kalium, Kalzium, Magnesium, Phosphor und Eisen, noch ein anderes Element enthalten, nämlich Fluor.

Da es sich einerseits im Rahmen botanischer Arbeitsmethoden als notwendig erweisen kann, hin und wieder Pflanzen und ihre Familien auf ein etwaiges Vorkommen von Fluor zu prüfen, und es anderseits im Interesse der Rauchschadensforschung liegt, bei verschiedenen Pflanzen, die unter ganz verschiedenen Bedingungen einen Fluorgehalt erworben haben können, einen qualitativen Fluornachweis zu führen, sei im nachstehenden über eine solche Beweisführung nach althergebrachten und neueren Methoden berichtet.

Gewöhnlich wird der qualitative Nachweis von Fluor durch die Ätzprobe oder die Wassertropfenprobe oder eine Verbindung beider geführt[1]). Wenn in der zu prüfenden Substanz organische Stoffe und flüchtige Säuren in relativ geringer Menge vorhanden sind und das Fluor an durch Schwefelsäure zersetzbare Fluoride gebunden ist, liefern die Ätz- und Wassertropfenprobe auch bei Gegenwart geringer Fluormengen sichere Ergebnisse. Liegen die Verhältnisse aber anders, dann muß die Substanz erst durch eine entsprechende Aufbereitung und Anreicherung den genannten Untersuchungsmethoden zugänglich gemacht werden.

Sehr häufig wird auch ein mikrochemischer Nachweis verwendet, der darauf beruht, das Fluor als Natriumfluorsilikat ($Na_2SiF_6$) oder als Bariumfluorsilikat ($BaSiF_6$) abzuscheiden und unter dem Mikroskop an der charakteristischen Kristallform zu identifizieren.

[1]) O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Julius Springer, Berlin, 1920.

Die bisher angegebenen Verfahren verlangen im Hinblicke auf ihre geringe Empfindlichkeit eine Anreicherung des nachzuweisenden Fluors und demnach die Verarbeitung größerer Substanzmengen. Bei der Aufsuchung von Fluor in Pflanzen oder Pflanzenteilen ist stets von vornherein nur ein sehr geringer Gehalt an Fluor zu erwarten; die Erkennung des Fluors ist in solchen Fällen demnach eine Aufgabe der sogenannten „Spurensuche", eine Bezeichnung, die von F. EMICH[2]) stammt.

In der einschlägigen Literatur war neuerdings von F. FEIGL und P. KRUMHOLZ[3]) ein Verfahren zum Nachweis von Fluor beschrieben worden, welches die Lösung dieser Aufgabe als aussichtsreich erscheinen läßt. Dieses Verfahren beruht darauf, aus Fluoriden Fluorwasserstoff zu entwickeln, diesen in bekannter Weise mit $SiO_2$ in Umsetzung zu bringen und das hierbei frei werdende $SiF_4$ durch Wasser zu verseifen. Die bei dieser Reaktion entstehende lösliche Kieselsäure sowie die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure lassen sich durch leichte Reduzierbarkeit von Molybdän in der komplexen Silikomolybdänsäure erkennen. Diese Molybdat-Benzidin-Reaktion ermöglicht es, kleine Mengen Fluoride einwandfrei und mit völliger Sicherheit nachzuweisen.

Es lag nun der Gedanke nahe, mit Hilfe der Molybdat-Benzidin-Reaktion jene geringen Fluormengen, die in verschiedenen Pflanzen unter Umständen vorkommen können, nachzuweisen. Zu diesem Zwecke war es notwendig, die Pflanzensubstanz für einen derartigen Analysengang vorzubereiten.

In der chemischen Literatur sind verschiedene Methoden angegeben, nach denen Pflanzenprodukte durch Zerstörung der organischen Substanz für einen Fluornachweis vorbereitet werden können. O. RUFF — [1]) loc. cit. — empfiehlt, die Pflanzen zu trocknen, mit 1 bis 1,5% gelöschtem, in etwas Wasser zerteiltem Kalk zu verreiben und nachher im Muffelofen bei 550 bis 600° C in einem Nickel- oder Porzellantiegel zu veraschen. Die Asche wird dann mit Salzsäure aufgenommen, bis das Aufbrausen beendet ist, schwach alkalisch gemacht und, ohne zu filtrieren, mit Natriumsulfat und Bariumchlorid gefällt. Nach O. RUFF sind zur Abscheidung des

[2]) F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, München, 1926, Vorwort zur 2. Auflage, Seite V.

[3]) F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Ber., **62** (1929), 1138.

Fluors die Bariumsalze geeigneter als die Kalziumsalze, und zwar nicht nur wegen der geringeren Löslichkeit des Bariumfluorides, sondern deshalb, weil alle unlöslichen Bariumsalze, vor allem das Bariumsulfat, das Fluorid aus der Lösung mitreißen, weshalb auch vor der Fällung mit Bariumchlorid etwas Natriumsulfat zugesetzt werden muß. Man erhitzt auf 100°, verdampft die trübe Lösung zur Trockene, behandelt den Rückstand mit einer zum Auflösen der löslichen Salze gerade ausreichenden Menge kalten Wassers und gibt das gleiche Volumen 96%igen Alkohols hinzu. Hierauf läßt man absitzen und befreit den Niederschlag von den Chloriden durch Auswaschen mit möglichst wenig 65%igem Alkohol an der Zentrifuge. Der Rückstand enthält neben Fluorid auch Sulfat, Silikat, Phosphat usw. und kann nach dem Trocknen weiterverarbeitet werden.

Da es wünschenswert schien, den Veraschungsvorgang, das heißt die Aufbereitung der Pflanzensubstanz zum Zwecke des Fluornachweises einfacher zu gestalten, wurde versucht, mit Zuhilfenahme der BERTHELOT'schen Bombe diesem Problem näherzukommen.

Etwa 2 g der lufttrockenen und feingepulverten Pflanzensubstanz wurden in einer Schraubenpresse zu einer kleinen Pastille geformt. Diese Pastille wurde nun, mit einem Zündfaden von Baumwolle umgeben, in einen kleinen Platinnapf gelegt, der dann an einem der stromführenden Platinpole des auf die Kalorimeterbombe aufschraubbaren Deckels befestigt wurde. Dieser Pol wurde mit dem anderen durch einen feinen Platindraht verbunden, um den der für die Zündung bestimmte Baumwollfaden gewickelt wurde. Nach dem Aufschrauben des Deckels auf das Bombengefäß wurde der nunmehr verschlossenen Kalorimeterbombe durch ein Ventil Sauerstoff von 25 Atmosphären Druck zugeführt. Nach sorgfältigem Verschluß des Sauerstoffventiles wurde die Bombe bei gleichzeitiger Kühlung gezündet. Es muß vorweggenommen werden, daß das Bombengefäß vor jedem Versuche mit einigen Kubikzentimetern einer etwa 20%igen Alkalilauge gefüllt wurde, um bei der Verbrennung, bezw. Abkühlung entstehende Aschenbestandteile oder Kondensationsprodukte aufzunehmen. Diese Lauge wurde nach jeder Versuchsbeendigung, unabhängig von der im Platinnapf zurückbleibenden Pflanzenasche, untersucht. Es

konnte stets festgestellt werden, daß sie fluorfrei blieb, was als ein Beweis dafür gelten kann, daß während des Verbrennungsvorganges im Platinnapf ein Verlust der fluorhaltigen Aschensubstanz nicht zu gewärtigen ist. Nach dem Erkalten wurde die Bombe vorsichtig geöffnet, die Pflanzenasche vom Platinnapf auf eine kleine Achatschale gebracht und dortselbst fein gepulvert. Dieses Aschenpulver konnte, mit einer entsprechenden Menge reinsten gewaschenen und geglühten Quarzsandes innig vermengt, sogleich der Siliziumtetrafluoridprobe, bezw. der Molybdat-Benzidin-Reaktion unterworfen werden. Es sei noch erwähnt, daß die analytische Zuverlässigkeit der Kalorimeterbombe durch Verbrennungsversuche mit einer fluorfreien Substanz (Benzoesäure), die natürlich eine negative Molybdat-Benzidin-Reaktion ergaben, bestätigt wurde.

Die Untersuchungen erstreckten sich vorläufig auf den Nachweis von Fluor in drei Pflanzenproben: Rotklee (Trifolium pratense), Fichtennadeln (Picea excelsa) und Pelargonien (Pelargonium zonale). Der Fluornachweis, also die Molybdat-Benzidin-Reaktion, war bei der Rotkleeprobe negativ. Eine kleine Parzelle desselben Rotklees wurde nun mit einer 1 bis 2%igen wässerigen Flußsäurelösung behandelt; diese Behandlung hatte ein Absterben des Klees zur Folge. Der Fluornachweis bei dieser mit Fluorwasserstoff forciert behandelten Kleeprobe war stark positiv. Die Beantwortung der Frage, ob die Molybdat-Benzidin-Reaktion auch dann stark positiv gewesen wäre, wenn diese Kleeparzelle einer Räucherung mit Fluorwasserstoffgas unterzogen worden wäre, etwa in der Konzentration eines akuten Rauchschadens, muß späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Die große Empfindlichkeit der Molybdat-Benzidin-Reaktion läßt jedenfalls die Erkennung auch geringster Fluoranreicherungen mit Sicherheit voraussehen, ein Umstand, der für eine Rauchschadenserkennung von großer Bedeutung ist. Der Fluornachweis einer mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffgas nicht behandelten Fichtennadelprobe war positiv, der einer gleichfalls nicht behandelten Pelargonienprobe negativ.

Von dem Standorte des Rotklees und der Fichtennadeln wurden Bodenproben entnommen und auf Fluor geprüft. Zu diesem Zwecke wurde die in den Böden enthaltene organische Substanz durch

mäßiges Abglühen in der Platinschale zerstört und der Glührückstand der Molybdat-Benzidin-Reaktion unterworfen. Ein Fluorgehalt konnte in diesen Bodenproben nicht nachgewiesen werden. Die Abwesenheit von Fluor in den Böden läßt im Falle der nichtbehandelten Rotkleeprobe deren Fluorfreiheit verständlich erscheinen und bei den fluorhaltigen Fichtennadeln auf einen Rauchschaden schließen, zumal deren Probenahme an einem für Rauchschäden bevorzugten Orte erfolgte.

Der qualitative Nachweis von Fluor in der Pflanze, der im Hinblicke auf den geringen Fluorgehalt fluorhaltiger Pflanzen mit Hilfe der eingangs erwähnten Ätz- und Wassertropfenprobe bisher nur unter Heranziehung größerer Substanzmengen zu führen war, kann nunmehr durch Veraschung einer geringen Pflanzenmenge in der BERTHELOT'schen Bombe unter gleichzeitiger Verwendung der mikrochemischen Molybdat-Benzidin-Reaktion nach FEIGL und KRUMHOLZ einwandfrei und in kürzester Zeit geliefert werden.

Diese Arbeit ist für die Emich-Festschrift bestimmt gewesen.

# Mikrobestimmung des Kalziums und Magnesiums nebeneinander.

Von **K. L. Maljaroff.**

Aus dem Mikrochem. Laboratorium der Universität Moskau.

*(Eingelangt am 10. Mai 1930.)*

Wenn man mit ganz kleinen Mengen des Kalziums und Magnesiums, die insgesamt 10 mg ihrer Oxyde wesentlich nicht übersteigen, arbeitet, so kann man sowohl Trennung wie auch Bestimmung auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Oxyde in Wasser begründen.

Die Methode erfordert nur zwei Voraussetzungen: Erstens, daß Kalzium und Magnesium nur in Form von Karbonaten, Oxyden oder Hydroxyden vorliegen, und zweitens, daß die Mischung entweder ganz frei von den Alkalikarbonaten ist oder nur kleine Mengen derselben enthält.

Dementsprechend ist die Methode besonders für die Analyse der natürlichen und künstlichen Karbonate und Oxyde geeignet, z. B. für die Analyse von Magnesiten, Dolomiten, technischen Kalzium- und Magnesiumkarbonaten und Oxyden usw.

In allen Fällen verfährt man wie folgt:

In einem kleinen, dünnen Platintiegel glüht man eine Menge des zu analysierenden Stoffes, die zirka 10 mg der Oxyde des Kalziums und Magnesiums enthält. Das Glühen soll genügend lang und stark sein, um organische Stoffe zu zerstören, kleine Mengen der Alkalien zu verflüchtigen, Karbonate und Hydroxyde des Eisens und Aluminiums in unlösliche Oxyde zu verwandeln und, um die quantitative Überführung der Karbonate des Kalziums und Magnesiums in ihre Oxyde zu erzielen.

Ein 20 bis 30 Minuten langes Glühen auf dem Gebläse ist jeden-

falls in allen Fällen ratsam. Endlich kann man leicht die Zeit des Glühens für verschiedene Stoffe durch wiederholte Wägungen feststellen. Die natürlichen Gesteine fordern meistens mehr Zeit als künstliche Produkte.

Das Ergebnis der Bestimmung des Kalziums und Magnesiums hängt gänzlich von der quantitativen Überführung derselben in Oxyde ab, da die Trennung derselben auf der schweren Löslichkeit des Magnesiumoxyds in Wasser, bei Anwesenheit von Kalziumoxyd, beruht. Für die Karbonate sind die Verhältnisse, wie bekannt, gerade umgekehrt.

Nach Erkalten des Tiegels im Exsikkator über Natronkalk oder Kaliumhydroxyd spült man den Inhalt desselben mit heißem, gut durchgekochtem Wasser in einem Erlenmeyer-Kolben, verdünnt bis zu 60—80 ccm, um alles CaO zu lösen, und erhitzt schnell auf dem Drahtnetz zum Kochen.

Danach filtriert man durch ein kleines, schnell filtrierendes Filter (Schleicher & Schüll, 589, weiß oder schwarz) und wäscht mit heißem Wasser nach. Es versteht sich von selbst, daß nur gut ausgekochtes, kohlensäurefreies Wasser dazu verwendet werden kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß kleine Mengen $Ca(OH)_2$ beim Filtrieren und Waschen des Filters in $CaCO_3$ übergehen, aber die absolute Menge ist so klein und die Verdünnungen sind so groß, daß ein Fehler von dieser Seite kaum zu befürchten ist; das ganze Kalziumoxyd und -karbonat bleibt in Lösung.

Obgleich die Löslichkeit des Magnesiumoxyds für die quantitative Trennung desselben von Kalziumoxyd genug klein ist, muß man trotzdem, nach Abfiltrieren der Hauptmenge der Lösung, das Auswaschen mit kleinsten Mengen von Wasser vornehmen, da um so mehr MgO ins Filtrat mit den Waschwässern geht, je weniger CaO auf dem Filter bleibt.

Das Filtrat titriert man mit 0,05 bis 0,2 Normalsäure in Anwesenheit von Methylorange. Der Verbrauch an Säure entspricht dem Kalziumoxyd.

Zu dem durch Dekantieren gewaschenen Niederschlage, der in dem Erlenmeyer-Kolben geblieben ist, fügt man nun das Filter mit den übrigen Niederschlagsanteilen, gibt wenig Wasser hinzu, löst das MgO in einem kleinen Überschuß der 0,05-bis-0,2-Normal-

säure unter schwachem Erwärmen auf und titriert den Überschuß der Säure mit Natronlauge der entsprechenden Normalität bei Anwesenheit von Methylorange.

Der Verbrauch an Säure entspricht dem Magnesiumoxyd.

Bei Verwendung von Schwefelsäure obengenannter Normalität zur Titration gehen die anwesenden Eisen- und Aluminiumoxyde gar nicht in Lösung. Wenn man Salzsäure verwendet, so kann eine kleine Menge des Eisens in Lösung gehen, diese ist jedoch sehr klein und nur qualitativ erkennbar. Jedenfalls beeinflußt auch ein großer Prozentgehalt Eisen nicht merklich die Ergebnisse der Bestimmungen.

In der Tabelle I sind einige von den vielen durchgeführten Bestimmungen von Kalzium und Magnesium in Magnesiten und Dolomiten nach der beschriebenen Mikromethode gegeben. Zum Vergleich sind stets die nach den üblichen makrochemischen Methoden erhaltenen Resultate angegeben, wobei Kalzium als $CaC_2O_4$ und Magnesium als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt wurde.

In allen Fällen sind die Ergebnisse in Prozenten zu dem bis zur Gewichtskonstanz geglühten Stoffe gegeben.

Tabelle I.

| | Mikromethode | | Als $CaC_2O_4$ | Als $Mg_2P_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|
| | CaO | MgO | CaO | MgO |
| 1 | 2,89 | 96,51 | 2,92 | 96,47 |
| 2 | 3,25 | 95,15 | 3,22 | 95,22 |
| 3 | 5,87 | 92,14 | 5,72 | 92,08 |
| 4 | 22,76 | 74,30 | 22,81 | 74,12 |
| 5 | 29,35 | 54,11 | 29,45 | 54,00 |
| 6 | 90,62 | 3,19 | 90,60 | 3,27 |

Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmen die Zahlen sehr gut überein.

Nun wurden noch drei Bestimmungen mit Mischungen der reinsten Präparate von Kalzium- und Magnesiumkarbonaten gemacht. Kohlensaures Kalzium enthielt keine Spur von Magnesium. In kohlensaurem Magnesium konnte man mikrochemisch Spuren von Kalzium nachweisen.

Die Bestimmungen wurden auf folgende Weise gemacht:

Eine kleine Menge des Kalziumkarbonats wurde im Platintiegelchen eingetragen, bis zur Gewichtskonstanz geglüht und gewogen.

Dann wurde Magnesiumkarbonat zugesetzt und die Mischung wieder geglüht und gewogen. Auf diese Weise wurde die absolute Menge der Kalzium- und Magnesiumoxyde in der Mischung ermittelt und nun die Bestimmung in der früher beschriebenen Weise durchgeführt.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

| N | $H_2SO_4$ ccm | mg CaO | | $H_2SO_4$ ccm | mg MgO | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | gefunden | eingewogen | | gefunden | eingewogen |
| 1 | 0,850 | 1,665 | 1,670 | 1,520 | 2,142 | 2,150 |
| 2 | 1,215 | 2,380 | 2,386 | 1,220 | 1,720 | 1,732 |
| 3 | 1,905 | 3,732 | 3,745 | 3,315 | 4,672 | 4,681 |

Für praktische Zwecke ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und theoretisch vorgesehenen Zahlen hinreichend genügend.

Man kann auch mit viel größeren Mengen arbeiten, als aus Tabelle II ersichtlich. Die absolute Menge des Magnesiumoxyds ist nur durch den Umstand begrenzt, daß bei zu großer Einwaage die Überführung des $CaCO_3$ in CaO sehr erschwert ist. Die absolute Menge des Kalziumoxyds soll immer weniger als 10 mg betragen, um das Übergehen des $Ca(OH)_2$ in $CaCO_3$ und Ausfällen des letzteren aus der Lösung beim Filtrieren und Waschen zu vermeiden. Die besten Resultate sind dann gewährleistet, wenn zur Bestimmung höchstens zirka 10 mg der Mischung der beiden Oxyde vorliegen.

# Der mikrochemische Glykosidnachweis unter Hervorhebung der Schwierigkeiten im Gewebe.

Von **Anneliese Niethammer**, Prag.

Institut für Botanik, Warenkunde und technische Mikroskopie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

*(Eingelangt am 17. Mai 1930.)*

Vor einigen Monaten hat ROSENTHALER[1]) über den mikrochemischen Glykosidnachweis berichtet und die bekanntesten Methoden zusammengestellt. Es werden die Schwierigkeiten gewürdigt, auf die der exakte mikrochemische Nachweis des Glykosides, vor allem in der ursprünglichen natürlichen Form, im Gewebe stößt. Unter anderem finden wir in dieser Arbeit die Bemerkung, daß allenfalls die Sublimation im luftverdünnten Raume zu einem ersprießlichen Ziele führen könnte.

An diesem Punkte setzen die Forschungen, über die wir hier berichten wollen, ein. Die Mikrosublimation ist heute ein Vorgang, der zum Nachweis der verschiedensten im Gewebe vorhandenen Verbindungen benützt wird. Es kann dabei die Sublimation mit oder ohne Vakuum vorgenommen werden. Für Versuche im luftverdünnten oder evakuierten Raume steht uns der KLEIN-WERNERsche Sublimationsapparat zur Verfügung[2]). Dieser Apparat bietet bei Benützung einer kräftigen Wasserstrahlpumpe die Möglichkeit, ein starkes Vakuum zu erzielen. Durch Verbindung mit der Wasserleitung ist für ständige Kühlung der Vorlage gesorgt. Zum Auffangen des Sublimates dient ein rundes Deckgläschen, das mit einem Tröpfchen wasserfreien Glyzerins auf dem Kühler befestigt

[1]) ROSENTHALER, L., Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, S. 302.

[2]) KLEIN, G., Praktikum der Histochemie. Wien 1929.

wird. Die Erwärmung erfolgt bei niedrigen Temperaturen im Ölbade, bei hohen Temperaturen im Sandbade. Die Temperatur wird auf einem außen angebrachten Thermometer abgelesen. Die Apparatur muß aus Hartglas hergestellt sein. Das Gut, das der Sublimation unterworfen wird, kommt in ein kleines Schälchen aus Hartglas.

Wir studierten zunächst die Sublimation reiner Glykoside und von glykosidführenden Pflanzenteilen. Weiterhin prüften wir, ob Brombromkalium und Reinecke-Salz vielleicht brauchbare Reagenzien sind. Brombromkalium wird nach den Vorschriften von KLEIN (l. c.) hergestellt. 20 g Bromkalium werden in 100 ccm Wasser gelöst und Brom bis zur Sättigung eingeleitet. Reinecke-Salz ist Tetrarhodanato-diammino-chromi-ammonium.

Wir wollen nun geordnet über unsere Versuche berichten.

1. Aeskulin. Dieses Glykosid ist, wie wir der Mikrochemie von MOLISCH[3]) entnehmen können, in der Rinde der wilden Kastanie anzutreffen (Aesculus hippocastanum). Unterwirft man Aeskulin (Merck) bei einer Temperatur von etwa 260° der Sublimation im luftverdünnten Raume, so erhält man auf dem Deckglas einen dichten Beschlag ohne Kristallbildungen. Erhitzt man auf 330° oder mehr durch ein bis zwei Stunden, so gewinnt man feine Kristallnädelchen. Es geht fast das ganze Gut über, auf dem Schälchen kann nur ein kleiner Rückstand beobachtet werden. Fügt man dem Sublimat Reinecke-Salz zu, so kann man typische baumartige Kristallbildungen beobachten. In der reinen Substanz können ähnliche Bildungen erzielt werden.

Unterwirft man kleine Stücke der Rinde der wilden Kastanie in derselben Weise der Sublimation, so erhält man die gleichen Nädelchen. Stellt man sich von der Rinde im Soxhletapparate alkoholische Auszüge her, die man auf dem Lichtbade einengt, so gewinnt man bei Sublimation des Extraktes dieselben typischen Kriställchen. Wir wollen anführen, daß wir zu den Extraktionen einen besonderen Soxhlet benützten. Im Extraktionskolben befindet sich ein kleines Einsatzstück, in das das Gut eingeführt wird. Das Einsatzstück ist mit dem Kühler verbunden. Das Gut selbst

[3]) MOLISCH, H., Mikrochemie der Pflanze. Jena 1921.

gibt man in ein gut ausgekochtes und entfettetes Leinwandsäckchen.

Unterwirft man die Samenschale der wilden Kastanie in der zitierten Weise der Sublimation, so gewinnt man desgleichen ein kristallinisches Sublimat, dessen Formen aber etwas anders sind. Es handelt sich um stark gekrümmte Nadeln. Die Samenschale ist, wie wir bei MOLISCH (l. c.) nachlesen können, frei von Aeskulin, sie führt aber ein anderes Glykosid, das Saponarin.

Mit der reinen Substanz von Aeskulin glückte ein anderer sehr charakteristischer Nachweis. Fügt man auf dem Objektträger zu einer kleinen Menge Aeskulin ein wenig Brombromkalium hinzu, so bilden sich beinahe sofort typische schwarze Nadelsterne. In dem Sublimate der reinen Substanz können nur dunkle Ausfällungen erzielt werden; diese Tatsache spricht dafür, daß bei der Sublimation eine Zersetzung eintritt. Für Versuche, bei denen es sich nur darum handelt, die Anwesenheit des Glykosides zu ermitteln, wird diese Versuchsmethodik trotzdem genügen.

Weiterhin studierten wir die Brauchbarkeit der Brombromkaliumreaktion in der Rinde. Zu den Versuchen wurde ein Kastanienzweig benützt, der anfangs März vom Baume geschnitten wurde. Die Reaktion kann auch im Gewebe mit bestem Erfolg benützt werden, und man hat so die Möglichkeit, sich über den Sitz des Glykosides zu orientieren. Die stärkste Reaktion konnten wir in den Partien beobachten, die an das Periderm anschließen. In den Bastfaserbündeln ist die Reaktion negativ. Im Holze ist die Reaktion negativ, aus dieser Partie kann auch kein Sublimat gewonnen werden.

2. Rhinanthin. Dieses Glykosid ist in den Unkrautsamen Wachtelweizen und Klappertopf enthalten. Sind diese Samen den ausgemahlenen Mehlen beigemengt, so bedingt das Glykosid eine Blaufärbung des Mehles.

a) Klappertopf. Unterwirft man Schnitte, die man sich aus diesem Samen herstellt, in der vorher erwähnten Weise der Sublimation, so kann man typische, schwertförmige Sublimate gewinnen. Erhitzt man eine halbe bis eine Stunde auf 320°, so erhält man feine Nädelchen. Erwärmt man auf 400° und mehr, so gewinnt man auf dem Deckgläschen ein feines Netz von Fettkügelchen, in denen Kristalle und amorphe Einschlüsse zu erkennen sind. Eine Verseifung der bei 320° gewonnenen Sublimate

tritt bei Zusatz von ammoniakalischer Kalilauge nach der Vorschrift von MOLISCH (l. c.) oder von gesättigter alkoholischer Kalilauge nach den Angaben von ROSENTHALER[4]) nicht ein. Die Netzwerke, die bei einer Temperatur von zirka 400° und mehr gewonnen wurden, sind dagegen leicht verseifbar und bilden typische Rosetten.

Fügt man dem Sublimate, das bei der niedrigeren Temperatur gewonnen wurde, Brombromkalium hinzu, so treten sehr charakteristische Kristallbildungen auf, die dieselbe schwertförmige Gestalt haben wie das Sublimat. Extrahiert man die Samen im Soxhlet, wie oben beschrieben wurde, mit Alkohol, engt das Extrakt ein und fügt unter dem Mikroskop Brombromkalium zu, so kann man wieder dieselben Kristalle gewinnen. Versetzt man das bei 420° gewonnene Sublimat mit Brombromkalium, so treten einerseits Myelinformen auf, die dem Fette entsprechen dürften, und anderseits die typischen Kristalle. Verseift man erst und fügt dann noch Brombromkalium zu, so kann man neben dem Verseifungsprodukt noch die vorhin erwähnten Kristalle bekommen. Wir wollen hier gleich vorwegnehmen, daß die verschiedensten Fette mit Brombromkalium unter der Bildung merkwürdigster Formen reagieren. Ihre genaue Beschreibung wird an anderer Stelle gebracht. Hier genügt es festzuhalten, daß die Fettsubstanz bestimmte Myelinformen bildet, die aber keinerlei Ähnlichkeit mit den Kristallen hat, die wir als Sublimationsprodukt des Rhinanthin ansprechen.

Wir führten aber noch eine weitere Untersuchung aus, um sicher zu gehen, daß die Kristalle Sublimationsprodukte des Rhinanthin sind. Wir zerkleinerten die Samen gut in einer kleinen Porzellanreibschale und gaben sie in ein Leinwandsäckchen, das gut ausgewaschen und entfettet war. Das Säckchen wurde nun in einem Becherglase mit siedendem Wasser übergossen und dann mit demselben Agens im Soxhlet ausgezogen. Das so gewonnene Extrakt wird eingeengt und im Scheidetrichter mit Petroläther ausgeschüttelt. Der wässerige Extrakt wird sodann weiter eingeengt und geprüft. Rhinanthin gibt, wenn man es mit Alkohol und Salzsäure (70 Teile Alkohol, 5 Teile Salzsäure und 25 Teile Wasser)

[4]) ROSENTHALER, L., Mikrochemie, 8, 72 (1930).

zusammenbringt, eine typische Blaugrünfärbung. Unsere Wasserextrakte geben diese typische Färbung. Weiterhin prüften wir eine kleine Menge des Extraktes auf dem Objektträger mit Brombromkalium. Es traten wieder die bekannten Kristallbildungen auf. Sublimiert man geringe Mengen des Wasserextraktes, so erhält man auf dem Deckglase abermals die bekannten Kristalle (Temperatur etwa 320°).

Umgekehrt stellten wir uns noch im Soxhlet einen Petrolätherauszug her. Dieser Auszug gibt mit Salzsäure-Alkohol keine Färbung. Behandelt man auf dem Objektträger mit Brombromkalium, so treten myelinartige Formen auf, aber keine Kristalle. Selbstverständlich glückt bei den Petrolätherauszügen die Verseifung, die bei den Wasserauszügen negativ war.

Weiterhin war noch zu untersuchen, ob Brombromkalium im Gewebe eine Färbung oder Fällung gibt. Wir stellten uns mit dem Rasiermesser Schnitte her, die wir mit Brombromkalium behandelten. In dem Gewebe der Samenschale können einzelne Kristalle der bekannten Form erkannt werden, die Beobachtung der hellen Kristalle ist aber im Gewebe recht schwierig. Sehr deutlich kann man die Kristalle in geradezu vorbildlicher Form im austretenden Gewebesaft beobachten.

b) Wachtelweizen. Bei einer Sublimationstemperatur von etwa 320° kann man dieselben Kristalle beobachten, die in der gleichen Weise mit Brombromkalium reagieren, wie bei Klappertopf. Sublimate, die bei höherer Temperatur hergestellt werden, lassen das Netzwerk erkennen, das ebenfalls leicht verseifbar ist. Beide Samen sind reich an Fetten. Die Sublimation ist hier ein gutes Hilfsmittel, um die Fettsubstanzen mikrochemisch zu fassen. Alkoholische Auszüge, die im Soxhlet hergestellt werden, lassen bei der Sublimation dieselben Kristalle erkennen.

3. Syringin. Dieses Glykosid ist in der Rinde und auch den Blättern von Flieder enthalten. Nach den Angaben von Molisch (l. c.) wird es durch Schwefelsäure blau, durch Salpetersäure blutrot gefärbt. Unterwirft man die Rinde dieses Strauches in der üblichen Weise der Sublimation, so gewinnt man bei einer Temperatur von etwa 360° auf dem Deckgläschen feine Nädelchen. Sowohl im Herbste als auch im Frühjahr können solche Sublimate gewonnen werden. Unterwirft man Teile des Holzes der Subli-

mation, so gewinnt man kein Sublimat. Alkoholische Extrakte, die in der bekannten Weise im Soxhlet hergestellt werden, ergeben nach erfolgter Einengung bei der Sublimation typische Kristalle.

Zieht man Fliederrinde mit kochendem Wasser aus, fällt die Eiweißsubstanzen mit Bleiessig und filtriert, so gewinnt man eine stark schäumende, bitter schmeckende Flüssigkeit. Diese liefert bei Zusatz von Schwefelsäure eine blaue, nach Zusatz von Salpetersäure eine blutrote Färbung.

Gibt man ein Tröpfchen dieser Flüssigkeit auf den Objektträger und versetzt mit Brombromkalium, so kann man Kristalle und dunkle Ausfällungen beobachten, die durch ihre strippenförmige Ausbildung charakteristisch sind. Im Anschlusse daran studierten wir noch Schnittpräparate durch die Rinde. Setzt man Brombromkalium zu, so kann man die vorhin erwähnten dunklen Ausfällungen beobachten. Sie treten vorwiegend in der sekundären Rinde auf. Vorbildlich schöne Fällungen gewinnt man in dem austretenden Gewebesaft. Im Holzteile kann man keine Fällungen erzielen. Die ausgekohlten Rindenstücke zeigen keine Fällungen mehr.

4. Saponarin. Dieser glykosidische Pflanzenstoff ist unter anderem in den Blättern des Gemeinen Lauchkrautes enthalten. Unterwirft man kleine Blattstückchen bei einer Temperatur von etwa 360° der Sublimation im luftverdünnten Raume, so kann man ein sehr reichliches Sublimat feiner Nädelchen gewinnen. Saponarin ist nach den Angaben von MOLISCH sehr leicht in Pyridin löslich. Wir stellten uns von den Blättern im Soxhlet derartige Auszüge her. Diese Lösungen wurden dann eingeengt. MOLISCH gibt an, daß Jodjodkalium Blaufärbung bedingt und Alkalien das Glykosid mit gelber Färbung aufnehmen. Beide Reaktionen waren positiv. Unterwirft man die eingeengten Pyridinauszüge der Sublimation, so gewinnt man wieder dem Aeskulin sehr ähnliche Nadeln, nur sind sie stark gebogen. Man wird kaum fehlgehen, wenn man das Sublimat als Saponarin anspricht.

5. Digitonin. Diese glykosidische Verbindung ist in den Digitalispflanzen anzutreffen. Reine Substanz, die uns als Merck-Präparat zur Verfügung stand, gibt ein Sublimat sehr feiner Nadeln (Temperatur 360°). Es ist ein kleiner Rückstand zu beobachten. Versetzt man mit Brombromkalium, so gewinnt man

Kristalle und dunkle Ausfällungen, die denen des Rhinanthins ähneln.

6. Salicin. Unterwirft man Rindenstückchen von Salix caprea bei zirka 360° der Sublimation, so gewinnt man feine Nädelchen, die denen aus den Blättern des gemeinen Lauchkrautes gewonnenen sehr ähnlich sind. Alkoholische Extrakte lassen im Sublimate die gleichen Nädelchen erkennen. Anführen müssen wir, daß beispielsweise Eschenrinde kein Sublimat gibt.

Unsere Untersuchungen, die natürlich weiter fortgesetzt werden, zeigen, daß die Sublimation und auch die Fällung mit Brombromkalium brauchbare Methoden zum mikrochemischen Nachweis von Glykosiden in Pflanzenorganen darstellen. Die Glykoside erleiden zwar eine teilweise Zersetzung bei der Sublimation, diese Tatsache wird aber bei vielen Untersuchungen nicht stören, da aus reiner Substanz und aus Geweben dieselben Sublimate gewonnen werden können. Selbstverständlich ist bei solchen Untersuchungen sehr kritisches Arbeiten notwendig.

Ausgeführt mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste in der Tschechoslowakischen Republik.

# Mikro-acidimetrische Studien I.

Von **J. Mika**, Sopron.

*(Eingelangt am 5. Juni 1930.)*

## *1. Die Titrationsverhältnisse.*

Die Größe mancher Titrationsfehler hängt mit den Titrationsverhältnissen zusammen. Will man eine entsprechende Korrektur anwenden, so ist die genaue Bestimmung der Versuchsbedingungen unentbehrlich.

Man rechnet allgemein jene Bestimmungen zu den Mikroanalysen, die mit einem Aufwand von etwa zehn Milligramm oder weniger gemacht werden[1]). Die Mikrotitrierungen sollen dementsprechend auch zur Bestimmung von Stoffmengen einiger Milligramm Quantitäten, das heißt von einigen hundertstel mg-Äquivalenten dienen.

Die zweckmäßigste Verdünnung der Maßlösung steht mit obigem Übereinkommen in engster Verbindung. Will man nämlich, daß bei der acidimetrischen Titration der Tropfenfehler[2]), der Teilfehler des gesamten Analysenfehlers, den zulässigen 0,1%igen Wert des letzteren nicht überschreite, so darf die zuletzt zugefügte Portion der Maßflüssigkeit nicht einmal den eintausendstel Teil der in der Probe ursprünglich anwesenden Säure neutralisieren. Titriert man einige hundertstel mg-Äquivalent Säure, so dürfen also die zuletzt zugesetzten Laugentröpfchen höchstens etwa 0,00001 mg-Äquivalent Reagens enthalten.

Fügt man unter sonst gleichen Umständen gleiche Laugenmengen zu einer Säure, so ändert sich die Wasserstoffionenkonzentration um so stärker, je kleiner das Volum der Probe ist. Das je kleinere

[1]) Vergl. F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie. II. Aufl. (München 1926), S. 71.

[2]) Siehe N. Bjerrum, Die Theorie d. alkalimetrischen u. acidimetrischen Titrierungen (Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge, Band XXI, Stuttgart 1914), S. 74.

Endvolum begünstigt also bei der Titration die Schärfe des Indikatorumschlages. Da bei Mikrobestimmungen die Menge der verbrauchten Reagenslösung das Titrationsvolum stark beeinflußt, wäre es zweckmäßig, bei je kleinerem Anfangsvolum auch je konzentriertere Maßflüssigkeit zu verwenden. Diesem Bestreben steht aber entgegen, daß die mittels der Bürette dosierten kleinsten Maßflüssigkeitsmengen nicht ohne Schwierigkeit über eine Grenze hinaus vermindert werden können. Die jetzt allgemein gebräuchlichen Mikrobüretten besitzen nach Muster der SCHILOW'schen Bürette[3]) eine lange und enge Auslaufkapillare, wodurch sie zur Entnahme von etwa 0,001 g[4]) Reagenslösung geeignet sind. Da nach obiger Auseinandersetzung diese Maßflüssigkeitsmenge 0,00001 mg-Äquivalent Reagens enthalten soll, ist leicht zu berechnen, daß zu acidimetrischen Mikrotitrationen die Verwendung von 0,01 n Titrierlösungen am geeignetsten sind. W. GEILMANN und R. HÖLTJE[5]) empfehlen nach systematischer Prüfung des Einflusses der Konzentration der Maßlösung auf die Streuung der Analysenresultate ebenfalls die Verwendung von solchen Reagenslösungen.

Wird 0,01 n Maßflüssigkeit zur Titration von einigen hundertstel mg-Äquivalent Säure verwendet, so sind zu der Bestimmung einige Gramm Reagenslösung erforderlich. Als durchschnittliches Endvolum der mikro-acidimetrischen Titration kann folglich etwa 5 ccm betrachtet werden.

Das Umschlagsgebiet der meisten acidimetrischen Indikatoren umfaßt etwa zwei Einheiten des Wasserstoffionenexponenten. Arbeitet man mit verdünnter Titrierlösung, so hat auf den Maßflüssigkeitsverbrauch auch der Indikatorfarbton, bis zu welchem titriert wird, Einfluß. Es ist leicht einzusehen, daß das Beenden der Titration bei einem bestimmten Titrierexponenten desto wichtiger ist, je kleiner die Menge der zu bestimmenden Säure war. Bei acidimetrischen Mikrotitrierungen muß man durch Anwendung ent-

[3]) Siehe Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 232 und 582 (1926), Ztschrft. f. anal. Chem. **69**, 461 (1926), und **70**, 23 (1927).

[4]) Die Verwendung von Wägebüretten statt der volumetrischen halte ich bei Mikrotitrationen besonders vorteilhaft. Vergl. Ztschrft. f. anal. Chem. **78**, 286 (1929).

[5]) Ztschrft. f. angew. Chem. **167**, 127 (1927).

sprechender Versuchsanordnung für die Möglichkeit einer genauen Beurteilung von Indikatorfarbton speziell sorgen.

Als Titrationsgefäß ist am zweckmäßigsten ein Reagensgläschen mit 14 mm innerem Durchmesser zu verwenden. Engere erschweren die entsprechende Durchmischung der Probe während der Titration, bei breiteren wird hingegen die notwendige Menge des Indikators nur nutzlos vergrößert.

Den Farbton der Probe beobachtet man bei axialer Durchsicht. Dadurch wird nicht nur zur Färbung der Probe eine kleinere Menge des Indikators erforderlich, sondern man erreicht noch, daß auch die Farbtiefe der Lösung unabhängig vom Volum wird[6]). Dies ist besonders bei Anwendung einfarbiger Indikatoren wichtig, da bei solchen die Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration nicht eine Veränderung des Farbtons verursacht, sondern nur die Änderung der Farbtiefe. Dabei ist bekanntlich die Farbtiefe auch von der Verdünnung der Probe abhängig. Bei zweifarbigen Indikatoren hingegen hängt der Farbton von der Wasserstoffionenkonzentration ab. Die Indikatorkonzentration beeinflußt dabei letzteren nur unwesentlich, und zwar nur dann, wenn die beiden Indikatorfarben einen großen Farbintensitätsunterschied besitzen. Die Beobachtung bei axialer Durchsicht ist aber in diesem Fall auch günstig, da die gleiche Farbtiefe die Erkennung der gleichen Farbtöne erleichtert.

Bei einfacher axialer Durchsicht möchte die Krümmung des Reagensglasbodens die genaue Beurteilung der Lösungsfarbe erschweren. Zur Vermeidung dieser optischen Störung verwendet man als Titrationsgefäß ein Reagensgläschen mit flachem Boden und läßt dessen Ende in ein mit Wasser gefülltes Gefäß hineinreichen[7]). Sehr zweckmäßig verwendet man zu diesem Zweck eine Porzellan-Abdampfschale mit ganz flachem Boden oder eine photographische Entwicklungsschale aus Porzellan. Zum Halten der mit der Probe und mit der Vergleichslösung gefüllten Reagensgläschen kann man einen kleinen Block aus Blech verwenden, welches zur

[6]) Vergl. J. Mika, Ztschrft. f. anal. Chem. **78**, 268 (1929), ferner A. Benedetti-Pichler, Ztschrft. f. anal. Chem. **73**, 205 (1928), F. Emich, Lehrbuch d. Mikrochemie, II. Aufl. 1926, S. 61, J. Mika, Kolloidchem. Beihefte **23**, 309 (1927).

[7]) Vergl. J. Mika, l. c.

Aufnahme beider Reagensgläschen entsprechend durchlöchert ist. Dabei soll die Entfernung zwischen dem Ende des Reagensgläschens und Gefäßbodens etwa 2 cm sein.

Bei den folgenden Untersuchungen wurden diese Erwägungen in Betracht gezogen.

### *2. Die Indikatorkorrektur.*

Bekanntlich zeigen die acidimetrischen Indikatoren nur insofern den Fortgang der Titration, daß dieser mit der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration verbunden ist. Ein Indikator läßt also nicht den Äquivalenzpunkt, sondern nur eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration erkennen. Unterscheidet sich diese von der Wasserstoffionenkonzentration des Äquivalenzpunktes — ist also deren Wert nicht dem durch die Hydrolyse des gebildeten Salzes entstandenen gleich — so entsteht ein Fehler[8]). Bei Bestimmung je kleineren Säuremengen entsteht dieser Titrierfehler, desto wichtiger ist seine Korrektur. Hinsichtlich der mikro-acidimetrischen Verhältnissen wurde dieses wichtige Problem trotzdem noch nicht systematisch behandelt.

Zwei Möglichkeiten haben wir zur Vermeidung des Titrierfehlers: Man kann bis zu solchen Wasserstoffionenexponenten titrieren, welche genau dem jeweiligen Äquivalenzpunkt entsprechen, oder man kann eine Indikatorkorrektur verwenden. Die erste und nebstbei ältere Lösung ist umständlich, da man den Titrierexponent nicht nur nach der Dissoziationskonstante der Säure, sondern bei schwachen Säuren sogar nach deren titrierten Menge wählen müßte. Die Anwendung der von W. Böttger[9]) empfohlenen Indikatorkorrektur scheint zweckmäßiger zu sein. Bei dieser Korrektur wird der Mehr- oder Minderverbrauch an Maßlösung experimental ermittelt, indem man bis zur Farbe der fertigtitrierten Probe einer solchen Lösung titriert, deren Zusammensetzung annähernd der Zusammensetzung der Probe beim Äquivalenzpunkt entspricht. (Die ionenfremden Salze müssen selbstverständlich dabei auch berücksichtigt werden, da diese auf den Indikatorumschlag auch von Einfluß sein können.) Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß der

[8]) Über die Literaturzusammenfassung des Titrierfehlers siehe das zitierte Werk von N. Bjerrum, ferner I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, I. Teil (Berlin 1927), I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindicatoren. III. Aufl. (Berlin 1926).

[9]) Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 497 (1922), vergl. auch N. Bjerrum. l. c., S. 73.

Titrierexponent bis zu einem gewissen Grade von der Dissoziationskonstante der Säure und von der Konzentration der Probe unabhängig wird. Dabei beseitigt man hierdurch nicht nur den reinen Titrierfehler, sondern auch jene Fehler, welchen die anwesenden neutralen Salze, die unausweichlichen Verunreinigungen des destillierten Wassers, die zur Umwandlung des Indikators verbrauchte Titerlösung usw. bedingen.

Man darf aber nicht glauben, daß es durch Anwendung dieser Indikatorkorrektur gelingt, sämtlichen Aufgaben der Acidimetrie durch Titration bis zu einem Titrierexponenten genügen zu können. Um eine entsprechende Indikation zu erhalten, muß sich nämlich im Titrationsendpunkt die Wasserstoffionenkonzentration so ändern, daß die kleinste Menge der zuletzt zugefügten Titrierflüssigkeit auch noch eine wahrnehmbare Farbänderung der Probe herbeiführt. Je größer die Entfernung des Titrationsendpunktes von dem Äquivalenzpunkt ist, desto kleiner ist die Änderung der Titrationskurve. Der zulässige Unterschied zwischen dem Titrierexponenten und dem Wasserstoffionenexponenten des Äquivalenzpunktes wird also durch den Verlauf der Neutralisationskurve bestimmt. Die zulässige Abweichung festzusetzen, ist die Aufgabe dieser Auseinandersetzung. Da aber der Verlauf der Titrationskurve von der Stärke der titrierten Säure abhängig ist, muß das Problem für starke und schwache Säuren gesondert behandelt werden.

### a) Die Titration einer starken Säure mit einer starken Base.

In reinem Wasser ist die Wasserstoffionenkonzentration abhängig von dem Ionenprodukt des Wassers, und zwar ist sie mit $\sqrt{K_{H_2O}}$ gleich. Fügt man zu V Kubikzentimeter Wasser a Äquivalente einer einwertigen, starken Säure, so wächst die Wasserstoffionenkonzentration bei Voraussetzen der vollständigen Dissoziation der Säure von $\sqrt{K_{H_2O}}$ auf $\sqrt{K_{H_2O}} + \frac{1000\ a}{V}$.[10]) Wird von

[10]) Streng genommen wird die Dissoziation des Wassers durch die Säure zurückgedrängt, so daß die Konzentration der vom Wasser stammenden Wasserstoffionen

dieser Säure x Prozent bei gleichbleibendem Lösungsvolum mit einer starken Base neutralisiert, so ist leicht einzusehen, daß die Wasserstoffionenkonzentration mit

$$c_{H\cdot} = \sqrt{K_{H_2O}} + \frac{1000\ a}{V} \cdot \frac{100-x}{100} = \sqrt{K_{H_2O}} + \frac{10\,a\,(100-x)}{V}$$

gleich ist. Hieraus folgt, daß

$$p_{H\cdot} = -\log\left[\sqrt{K_{H_2O}} + \frac{10\,a\,(100-x)}{V}\right] \quad \ldots\ldots 1.)$$

ist. Dies ist die Gleichung der Neutralisationskurve von starker Säure mit starker Base.

Schreitet die Titration bis zur $x + \Delta x$ %igen Neutralisation fort, so ändert sich der Wasserstoffionenexponent mit $\Delta p_{H\cdot}$, und wird

$$p_{H\cdot} + \Delta p_{H\cdot} = -\log\left[\sqrt{K_{H_2O}} + \frac{10\,a\,(100-x-\Delta x)}{V}\right]$$

bezw. nach Umformung:

$$p_{H\cdot} + \Delta p_{H\cdot} = -\log\left[\sqrt{K_{H_2O}} + \frac{10\,a\,(100-x)}{V}\right] - \\ -\log\left[1 - \frac{10\,a\,\Delta x}{V\sqrt{K_{H_2O}} + 10\,a\,(100-x)}\right]$$

Die Gleichung 1 berücksichtigt, wird

$$\Delta p_{H\cdot} = -\log\left[1 - \frac{10\,a\,\Delta x}{V\sqrt{K_{H_2O}} + 10\,a\,(100-x)}\right]$$

und folglich

$$e^{-\Delta p_{H\cdot} \ln 10} = 1 - \frac{10\,a\,\Delta x}{V\sqrt{K_{H_2O}} + 10\,a\,(100-x)}$$

In die Reihe entwickelt ist

$$e^{-\Delta p_{H\cdot} \ln 10} = 1 - \frac{\Delta p_{H\cdot} \ln 10}{1!} + \frac{(\Delta p_{H\cdot} \ln 10)^2}{2!} - \ldots\ldots$$

und so wird mit hinreichender Genauigkeit

eigentlich nur mit der Hydroxylionenkonzentration der Lösung, also mit $\frac{K_{H_2O}}{c_{H\cdot}}$ gleich ist. Ohne einen bedeutenden Fehler zu begehen, kann man aber diesen Rückgang der Dissoziation vernachlässigen, da bei ausgesprochen sauren Lösungen diese Vereinfachung das Resultat der Berechnung nicht im geringsten beeinträchtigt und mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration sich der Wert von $\frac{K_{H_2O}}{c_{H\cdot}}$ ohnehin dem Werte $\sqrt{K_{H_2O}}$ annähert.

$$1 - \Delta p_H \cdot \ln 10 = 1 - \frac{10\,a\,\Delta x}{V\sqrt{K_{H_2O}} + 10\,a\,(100 - x)}$$

Woraus x berechnet und in Gleichung 1 eingesetzt gefunden wird, daß

$$p_H \cdot = \log V + \log \Delta p_H \cdot - \log \Delta x - \log a - 0.64$$

ist. Diese Gleichung gibt an, bei welchen Wasserstoffionenexponenten das $\Delta x$ %ige Fortschreiten der Neutralisation eine $\Delta p_H \cdot$ große Änderung des Wasserstoffionenexponenten verursacht. Will man, daß diese Änderung den obigen Grenzwert übertreffe, so muß

$$p_H \cdot > \log V + \log \Delta p_H \cdot - \log \Delta x - \log a - 0.64$$

sein.

Wie gesagt, muß im Titrationsendpunkt die Wasserstoffionenkonzentration sich so ändern, daß auch die kleinste Menge der zuletzt zugefügten Titrierflüssigkeit eine wahrnehmbare Farbänderung der Probe herbeiführt. Will man berechnen, bei welchem Wasserstoffionenexponenten diese Bedingung erfüllt wird, so muß man in der obigen Ungleichung $\Delta p_H \cdot$ jener Änderung des Wasserstoffionenexponenten gleichsetzen, welche in der Probe eine unter den Titrationsverhältnissen wahrnehmbare Farbänderung hervorruft. Mit unwesentlichem Fehler kann dabei das V-Volum als jenes Endvolum der Titration betrachtet werden, dessen Größe durch das Anfangsvolum und durch die Menge der zugegebenen Maßlösung bestimmt ist. War c die Anfangskonzentration der Probe, und wurde mit n normaler Base titriert, so ist

$$V = \frac{1000\,a}{c} + \frac{1000\,a}{n} = 1000\,a\left(\frac{1}{c} + \frac{1}{n}\right)$$

Bezeichnen wir $\frac{1}{c}$, die Verdünnung der Probe mit $v_p$, bezw. $\frac{1}{n}$, die Verdünnung der Maßlösung mit $v_m$, so ist

$$V = 1000\,a\,(v_p + v_m) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 2.)$$

Der Wert von $\Delta x$ ist durch die zulässige Größe des Tropfenfehlers $\tau$ bestimmt, und zwar ist $\Delta x = \tau$. Diese Werte eingesetzt, ist

$$p_H \cdot > \log (v_p + v_m) + \log \Delta p_H \cdot - \log \tau + 2.36$$

Sieht man von dem störenden Einfluß der Verunreinigungen ($CO_2$ usw.) ab, so ist im Äquivalenzpunkt der Titration von starker Säure mit starker Base die Wasserstoffionenkonzentration

gleich der Hydroxylionenkonzentration, also ist der Wasserstoffionenexponent $0{,}5\,p_{H_2O}$. Bezeichnet man die Differenz von $0{,}5\,p_{H_2O} - p_{H\cdot}$ mit $\vartheta p_{H\cdot}$, und berücksichtigt man, daß bei Zimmertemperatur $p_{H_2O} = 14$ ist, so erhält man

$$\vartheta p_{H\cdot} > 4.64 - \log(v_p + v_m) - \log \Delta p_{H\cdot} + \log \tau \quad . \quad . \quad . \quad 3.)$$

Wie ersichtlich, ist die zulässige Entfernung des Titrationsendpunktes vom Äquivalenzpunkt desto größer, je kleiner die Verdünnung der Probe und der Maßflüssigkeit ist, je geringere Wasserstoffionenkonzentrations-Änderung die wahrnehmbare Farbänderung verursacht, und je größer der zulässige Tropfenfehler ist. Die Größe der Differenz ist ferner noch von dem Ionenprodukt des Wassers abhängig. Da aber die Dissoziationskonstante des Wassers bei 100° etwa hundertmal so groß ist wie bei 18°, wird folglich der Zahlenwert der Differenz in der Siedehitze um eine $p_{H\cdot}$-Einheit kleiner als bei Zimmertemperatur sein.

Die Neutralisationskurven von starken Säuren mit starken Basen, bezw. von starken Basen mit starken Säuren laufen bekanntlich symmetrisch zum Äquivalenzpunkt. Es ist daher zulässig, den Titrierexponent innerhalb der Grenze von $0{,}5\,p_{H_2O} \pm \vartheta p_{H\cdot}$ zu wählen. Doch scheint zweckmäßiger zu sein, bis zu einem möglichst saueren Endpunkt zu titrieren, da dadurch der störende Einfluß der anwesenden geringen Kohlensäuremengen beseitigt wird.

Um die zulässige Abweichung des Titrierexponenten für Mikrotitration starker Säuren zu bestimmen, werden in Übereinstimmung mit den vorher geschilderten Titrationsverhältnissen folgende Annahmen gemacht: $v_m = 100$, da man am zweckmäßigsten eine 0,01-n-Maßlösung verwendet. Die Verdünnung der Probe soll nach obiger Auseinandersetzung möglichst gering, etwa $v_p = 20$ sein. Jene Differenz des Wasserstoffionenexponenten, die durch Farbänderung des Indikators wahrnehmbar ist, hängt nicht nur von der Individualität des Beobachters, sondern auch von der Art des Indikators ab. Bei der Mikrotitrations-Versuchsanordnung kann man auch im ungünstigsten Fall bestimmt eine Änderung von 0,1 der $p_{H\cdot}$ wahrnehmen, so daß man mit $\Delta p_{H\cdot} = 0.1$ sicher rechnen kann. Setzt man ferner den Tropfenfehler mit der Hälfte der zulässigen 0,1%igen Analysenfehler gleich — also $\tau = 0{,}05\,\%$ — so ergibt sich aus der Ungleichung 3, daß $\vartheta p_{H\cdot} > 2.26$ ist. Bei Zimmer-

temperatur erhält man folglich eine scharfe Indikation im Wasserstoffionenexponent-Bereich von etwa $p_{H'} = 4{,}8$ bis 9,2.

Zur Orientierung über die Frage, welche Änderung des Wasserstoffionenexponenten unter den beschriebenen Mikrotitrationsverhältnissen einen eben wahrnehmbaren Farbunterschied verursacht, ist folgender Versuch gemacht worden: Aus einer mit der günstigsten Methylrot-Indikator-Menge versehenen Zitronensäure-sekundär-Natriumphosphat-Puffermischung nach Mc. Ilvaine[11]) (mit einem Wasserstoffionenexponenten von $p_{H'} = 5{,}00$) wurden je 5 ccm in Titrationsgefäße eingemessen und bei der vorher beschriebenen Versuchsanordnung solange mit 0,1-n-Salzsäure versetzt, bis zwischen der Vergleichslösung und Probe ein „eben wahrnehmbarer" Farbunterschied auftrat. Nachher wurde die Wasserstoffionenkonzentration der Probe und der Vergleichslösung mit Hilfe von Chinhydronelektrode elektrometrisch bestimmt. Durch Versuche mit drei anderen Beobachtern sind folgende Resultate erhalten worden: $\Delta p_{H'} = 0{,}03 \pm 0{,}007$, $0{,}05 \pm 0{,}011$ und $0{,}04 \pm 0{,}007$. Wenn man also mit ein $\Delta p_{H'} = 0{,}1$ rechnet, so ist dies keine Übertreibung. Hier sei bemerkt, daß N. Bjerrum[12]) und auch I. M. Kolthoff[13]) die Genauigkeit, mit welcher man eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration treffen kann, beim Gebrauch einer Vergleichslösung und bei genügend sorgfältiger Arbeit ebenfalls auf etwa 0,1 im $p_{H'}$ schätzen.

Die Schlußfolgerung der vorherigen Auseinandersetzung ist: Starke Säuren werden mikrochemisch am zweckmäßigsten bis zu einem Titrierexponenten von $p_{H'} = 4{,}8$, also bis zur roten Farbe des Methylrot-Indikators titriert.

### b) Die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base.

Bei solcher Titration reagiert bekanntlich die Probe im Äquivalenzpunkt nicht neutral, sondern je nach der Dissoziationskonstante, und nach der Konzentration der fertigtitrierten Säure stärker oder schwächer alkalisch. Der Anion des entstandenen Salzes verbindet sich nämlich nach der Gleichung

$$A' + H_2O \rightleftarrows HA + OH' \quad \ldots\ldots\ldots \quad 4.)$$

mit dem Wasser, und entsteht ein Überschuß an Hydroxylionen. Vor dem Äquivalenzpunkt enthält die Probe neben diesem hydrolisierten Salz noch freie Säure, welche nach der Gleichung

$$HA \rightleftarrows H' + A' \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 5.)$$

[11]) Journ. biol. Chem. **49**, 183 (1921), durch I. M. Kolthoff, Farbindikatoren, S. 150.

[12]) l. c., S. 56.

[13]) Maßanalyse, II. Teil (Berlin 1928), S. 67.

dissoziiert. Betrachtet man, daß

$$\frac{[H^{\cdot}].[A']}{[HA]} = k_{HA}$$

und

$$[H^{\cdot}].[OH'] = K_{H_2O} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 6.)$$

ist, so folgt, daß

$$k_{hydr.} = \frac{[HA] \cdot [OH']}{[A']} = \frac{K_{H_2O}}{k_{HA}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 7.)$$

Bezeichnen wir bei einem x%igen Fortschritt der Titration die Konzentration der nichtgebunden Säure wieder mit $\frac{10\,a\,(100 - x)}{V}$, so ist in diesem Zustand der Titration die Konzentration des entstandenen Salzes $\frac{10\,a\,x}{V}$. Dabei soll die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung $c_{H^{\cdot}}$, bezw. die Hydroxylionenkonzentration $c_{OH'}$ sein.

Die Lösung enthält in diesem Zustande solche nicht dissoziierte Säuremoleküle, welche teilweise von der Hydrolyse des Salzes und teilweise von der unvollständigen Dissoziation der Säure stammen. Die Konzentration der ersteren — $[HA]_{hydr.}$ — ist nach Gleichung 4 mit der Konzentration der durch Hydrolyse entstandenen Hydroxylionen gleich. Da die Hydroxylionenkonzentration der Lösung die Summe der Konzentrationen jener Hydroxylionen ist, welche von der Hydrolyse des Salzes und von der Dissoziation des Wassers stammen, wird $[HA]_{hydr.} = c_{OH^{\cdot}} - w$ (wobei die Konzentration der aus dem Wasser stammenden Hydroxyl-, bezw. Wasserstoffionen mit w bezeichnet wird). Nach Gleichung 5 ist die Menge der undissoziierten Säuremoleküle mit der Differenz der gesamten freien Säure und der durch Dissoziation der letzteren entstandenen Wasserstoffionen gleich. Da aber die Dissoziation des Wassers auch Wasserstoffionen liefert, ist unter Berücksichtigung der Gleichung 2

$$[HA]_{dis.} = \frac{100 - x}{100\,(v_p + v_m)} - (c_{H^{\cdot}} - w)$$

Folglich wird

$$[HA] = [HA]_{hydr.} + [HA]_{dis.} = c_{OH'} + \frac{100 - x}{100\,(v_p + v_m)} - c_{H^{\cdot}}$$

In der Probe sind Anionen, die von dem Salz —$A'_s$— und die von der Säure stammen —$A'_{dis.}$—. Eine vollständige Dissoziation

des Salzes vorausgesetzt, ist

$$[A']_s = \frac{x}{100\,(v_p + v_m)} - (c_{OH'} - w)$$

gleich, da der der Konzentration von $c_{OH'} - w$ entsprechende Teil des Salzes hydrolisiert ist. Wie aus Gleichung 5 ersichtlich, entstehen bei der Dissoziation der Säure ebensoviel Anionen wie Wasserstoffionen. Berücksichtigt man die Menge der im Wasser ursprünglich anwesenden Wasserstoffionen, so wird $[A']_{dis.} = c_{H\cdot} - w$. Folglich ist

$$[A'] = [A']_{s.} + [A']_{dis.} = c_{H\cdot} + \frac{x}{100\,(v_p + v_m)} - c_{OH'}$$

Setzt man die Werte von [HA] und [A'] in Gleichung 7, und berücksichtigt man ferner die Gleichung 6, so ergibt sich, daß

$$\frac{100 - x + (v_p + v_m) \cdot \frac{K_{H_2O} - c^2_{H\cdot}}{c_{H\cdot}}}{x - 100\,(v_p + v_m)\,\frac{K_{H_2O} - c^2_{H\cdot}}{c_{H\cdot}}} = \frac{c_{H\cdot}}{k_{HA}} \quad \ldots\ldots 8.)$$

ist.

Überschreitet man bei der Titration den Äquivalenzpunkt, so ändert sich eine Zeitlang die Wasserstoffionenkonzentration noch so beträchtlich, daß man eine entsprechende Indikation auch in dieser Phase der Titrierung erhalten kann. Zur Berechnung des Grenzwertes der noch günstigen Wasserstoffionenkonzentration diene folgendes: Vergleicht man prozentual den Laugenverbrauch mit der Menge der titrierten Säure, so entspricht ein x % iger Maßflüssigkeitsverbrauch ($x > 100$) einer überschüssigen Laugenkonzentration von $\frac{10\,a\,(x-100)}{V}$. Außer dieser enthält aber die Lösung noch Hydroxylionen, die durch Hydrolyse des Salzes und durch Dissoziation des Wassers entstanden sind, so daß ihre Hydroxylionenkonzentration schließlich mit $c_{OH'}$ gleich ist. Da nach Gleichung 4 durch die Hydrolyse ebensoviel nichtdissoziierte Säuremoleküle wie Hydroxylionen, und durch die Dissoziation des Wassers ebensoviel Hydroxylionen wie Wasserstoffionen entbunden werden, ist die Konzentration der ersten

$$[HA] = c_{OH} - \frac{10\,a\,(x-100)}{V} - c_{H\cdot}$$

Dabei ist die Salzkonzentration unabhängig von dem Laugenüberschuß $\frac{1000\,a}{V}$, die Anionenkonzentration aber um die undissoziierten Säuremoleküle kleiner. Folglich ist

$$[A'] = \frac{1000\,a}{V} - \left[c_{OH'} - \frac{10\,a\,(x-100)}{V} - c_{H\cdot}\right]$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2 und 7 ergibt sich hieraus, daß die Gleichung 8 ihre Gültigkeit auch nach dem Äquivalenzpunkte behält.

Aus Gleichung 8 folgt, daß

$$x = 100\,\frac{k_{HA}}{k_{HA} + c_{H\cdot}} + 100\,(v_p + v_m)\,\frac{K_{H_2O} - c^2_{H\cdot}}{c_{H\cdot}} \quad \ldots\ldots 9.)$$

ist. Dieser Zusammenhang gibt den Fortschritt der Titration bei beliebiger Wasserstoffionenkonzentration an.

Ist die Säure vollständig neutralisiert, also $x = 100$, so ergibt sich aus Gleichung 9 die Beziehung

$$\frac{k_{HA}}{k_{HA} + c_{H\cdot}} + (v_p + v_m)\,\frac{K_{H_2O} - c^2_{H\cdot}}{c_{H\cdot}} = 1 \quad \ldots\ldots 12.)$$

woraus man die dem Äquivalenzpunkt entsprechende Wasserstoffionenkonzentration berechnen kann.

Bekanntlich suchen wir aber jene Wasserstoffionenkonzentration, bei welcher ein $\Delta x$ %iger Fortschritt der Titration eine $\Delta\, p_{H\cdot}$ große Änderung des Wasserstoffionenexponenten hervorruft. Ändert sich der Wasserstoffionenexponent auf $p_{H\cdot} + \Delta p_{H\cdot}$, so entspricht es einer Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-p_H - \Delta p_H}$, bezw. — wenn $10^{-\Delta p_H}$ mit $\Delta\, c_{H\cdot}$ bezeichnet wird — $c_{H\cdot} \cdot \Delta\, c_{H\cdot}$. Schreibt man für diesen Zustand der Titration die Gleichung 9 auf, so ist

$$x + \Delta x = 100\,\frac{k_{HA}}{k_{HA} + c_{H\cdot} \cdot \Delta\, c_{H\cdot}} + 100\,(v_p + v_m)\,\frac{K_{H_2O} - c^2_{H\cdot} \cdot \Delta\, c^2_{H\cdot}}{c_{H\cdot} \cdot \Delta\, c_{H\cdot}}$$

Mit Hilfe der Gleichung 9 erhält man hieraus, daß

$$\frac{k_{HA} \cdot c_{H\cdot}}{(k_{HA} + c_{H\cdot}) \cdot (k_{HA} + c_{H\cdot} \cdot \Delta\, c_{H\cdot})} + (v_p + v_m)\,\frac{K_{H_2O} + c^2_{H\cdot} \cdot \Delta c_{H\cdot}}{c_{H\cdot} \cdot \Delta\, c_{H\cdot}} = \frac{\Delta x}{100 - 100\,\Delta\, c_{H\cdot}} \quad \ldots\ldots 13.)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist umständlich. Nimmt man an, daß bei den Mikrotitrationsverhältnissen die Verdünnung der Probe, bezw. der Maßflüssigkeit wieder $v_p = 20$ und $v_m = 100$ ist, das Ionenprodukt des Wassers $K_{H_2O} = 10^{-14}$, $\Delta x$ gleich mit dem zulässigen Tropfenfehler, also $\Delta x = \tau = 0{,}05\,\%$, und schließlich $\Delta p_H = 0{,}1$, folglich mit hinreichender Genauigkeit $\Delta c_H = 0{,}8$ ist, so veranschaulicht das nächste Diagramm (Fig. 1) den Zusammenhang zwischen Säureexponent und Grenzwerten des Titrierexponenten.

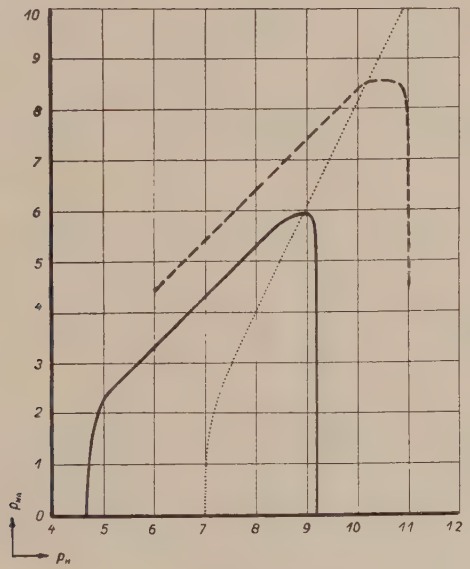



Fig. 1.

Die punktierte Kurve zeigt die Wasserstoffionenexponenten im Äquivalenzpunkt an. Die ausgezogene Linie begrenzt jene Wasserstoffionenexponenten, welche bei den vorher beschriebenen Mikro-Titrationsverhältnissen als Titrierexponent verwendet werden können. Wie ersichtlich, ist das Intervall bei mäßig schwachen Säuren breit. Bis zum Säureexponent von $p_{HA} \leqq 3$ kann man dementsprechend als Indikator so Methylrot wie Phenolphthalein verwenden. Mit abnehmender Dissoziationskonstante ändert sich die Grenze des günstigen Titrierexponenten in saurem Gebiet stark, in alkalischem fast gar nicht, und folglich wird die zulässige Abweichung

zwischen Titrierexponent und Wasserstoffionenexponent des Äquivalenzpunktes immer geringer. Bei einem Säureexponenten von $p_{HA} = 6{,}0$ erhält man nur im Äquivalenzpunkt eine entsprechende Indikation. Verwendet man keine empfindlichere Indikation (z. B. eine potentiometrische), so kann man schwächere Säuren folglich mikrochemisch nicht mit einem 0,1%igen, zulässigen Fehler titrieren.

Begnügt man sich aber mit 1%iger Genauigkeit, so begrenzt die unterbrochene Linie die günstigen Titrierexponenten. Bei der Berechnung sind $\Delta x = 0{,}5\%$, $v_m = 10$, $v_p = 10$, $\Delta c_H = 0{,}8$ und $K_{H_2O} = 10^{-14}$ angenommen, da bei solcher Genauigkeit ein 0,5%iger Tropfenfehler und so die Verwendung von 0,1 n Maßflüssigkeit zulässig ist. Wie ersichtlich, kann man unter solchen Bedingungen auch Säuren mit einer Dissoziationskonstanten von $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ mikrochemisch titrieren, doch muß man wegen des geringen Titrationsvolumen eine andere Titrationsanordnung verwenden.

### *3. Die günstige Anwendung einiger Indikatoren.*

Das Verhalten der verschiedenen Indikatoren ist vom allgemeinen Gesichtspunkt aus gründlich untersucht worden[14]), vom rein mikrochemischen Standpunkte aber wurde dieses Problem noch nicht eingehend behandelt. Hinsichtlich des vorteilhaften Umschlaggrades und der besten Indikatorkonzentration liegen zwar allgemeine theoretische Entwicklungen vor, doch beruht bekanntlich die acidimetrische Indikation nicht auf rein physikochemischer, sondern auch auf physiologischer Grundlage. Letzterer Umstand macht es notwendig, die günstigsten Bedingungen bei jeder neuen Arbeitsmethode experimental zu ermitteln.

Der Zusammenhang zwischen Indikatorkonzentration und Empfindlichkeit kann zum größten Teil ebenfalls nur rein empirisch behandelt werden. Bei einfarbigen Indikatoren kann man nach A. Noyes[15]) noch eine Gleichung ableiten, aus welcher hervorgeht, daß die je größere Indikatorkonzentration die von Wasserstoffionenkonzentrationsänderungen verursachte relative Konzentrationsänderung der farbigen Indikatorform begünstigt. Inwiefern

[14]) Es wird hier nur auf das zusammenfassende Werk von I. M. Kolthoff, Farbindikatoren, verwiesen, wo eine ausführliche Literaturübersicht zu finden ist.

[15]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 825 (1910), durch N. Bjerrum, Die Theorie d. alkal. u. azid. Titrierungen, S. 50.

aber diese je größere Indikatorkonzentration die Wahrnehmung kleiner Farbenunterschiede begünstigt, das läßt sich mit Hilfe reiner theoretischer Erwägung schwierig entscheiden. Dabei sind die Verhältnisse für die zweifarbigen Indikatoren noch verwickelter, da zwischen den beiden Indikatorfarben auch Intensitätsunterschiede auftreten können. Erfahrungsgemäß ist aber auch von zweifarbigen Indikator eine größere Konzentration anzuwenden, wenn man mittels Vergleichslösung auf einen bestimmten Titrierungsexponent titrieren will[16]). Ein zu großer Indikatorzusatz läßt aber die Farbänderung unschärfer wahrnehmen.

Die Literaturangaben über die günstige Indikatorkonzentration sind recht verschieden, welcher Umstand wahrscheinlich den verschiedenen und meist nicht ausreichend angegebenen Versuchsbedingungen zuzuschreiben ist. Es haben nämlich jene Mitteilungen keine Berechtigung, in welchen ohne Angabe von Schichtdicken bloß die einem bestimmten Volumen zugesetzte Indikatormenge mitgeteilt wird[17]). Einheitlich wäre die notwendige Indikatormenge in mg qcm anzugeben, das heißt mit dem Quotienten der zugesetzten Indikatormenge durch die auf die Beobachtungsrichtung vertikale durchschnittliche Flächengröße der Lösung auszudrücken.

Vom acidimetrischen Standpunkt beurteilt, kann als Maß der Indikatorempfindlichkeit jene kleinste Menge einer starken Säure dienen, welche unter den Titrationsbedingungen einen eben wahrnehmbaren Farbunterschied in solcher Lösung hervorruft, welche eine bestimmte Pufferkapazität besitzt und mit dem betreffenden Indikator versehen war. Die Bezeichnung „eben wahrnehmbar" bedeutet dabei einen möglichst geringen, aber doch sicher merklichen Grad des Unterschiedes.

Bei der experimentalen Bestimmung der günstigen Indikatorkonzentration wurden zuerst bestimmte größere Mengen entsprechender Pufferlösungen mit bestimmtem Volum der Indikatorlösung versehen. Je 5 ccm des Gemisches wurden in zwei gleiche Jenaer Reagiergläser mit 1,4 cm innerem Durchmesser eingemessen und einer der beiden Proben solange 0,1 n Salzsäure zugesetzt, bis

[16]) Vergl. N. Bjerrum, l. c., S. 54.

[17]) Vergl. J. Mika, l. c.

sich ein eben wahrnehmbarer Farbunterschied zeigte. Um eine Täuschung durch Einbildung zu vermeiden, wurden vor jedem Farbenvergleich die beiden Reagensgläschen untereinander so verwechselt, daß man während der Untersuchung der Lösungsfarben nicht wissen konnte, welches Reagensgläschen mit der Säure beschickt war. Dabei ist jener kleinste Farbunterschied als „eben wahrnehmbar" betrachtet worden, bei welchem man die angesäuerte Probe auch durch mehrmalige Beobachtung erkennen konnte.

Das Verhalten folgender Indikatoren wurde untersucht: Methylrot, Bromthymolblau, Phenolrot, Phenolphthalein, Thymolphthalein, Alizaringelb R. Die Anzahl dieser reicht zur Lösung sämtlicher acidimetrischer Aufgaben aus[18]).

Methylrot. Folgende Tabelle faßt jene Säuremengen zusammen, die erforderlich sind, um unter den Mikrotitrationsverhältnissen einen eben wahrnehmbaren Farbunterschied bei verschiedenen Indikatorzusätzen und Wasserstoffionenkonzentration hervorrufen.

| Zugesetzte Menge des Indikators | | 0,1 n HCl verbraucht bei | | |
|---|---|---|---|---|
| 0.1 % Lösung ccm | mg/qcm | $p_H$ = 4,6 g | $p_H$ = 5,4 g | $p_H$ = 6,2 g |
| 0,002 | 0,0013 | 0,09±0,010 | 0,03±0,007 | 0,43±0,044 |
| 0.005 | 0,0033 | 0,04±0,005 | 0,03±0,015 | 0,270±0,0027 |
| 0,010 | 0,0065 | 0,04±0,012 | 0,024±0,0015 | 0,081±0,0026 |
| 0.020 | 0,0130 | 0,042±0,0043 | 0,038±0,0007 | 0,11±0,010 |
| 0,040 | 0,0260 | 0,043±0,0015 | 0,051±0,0024 | 0,14±0,024 |

Wie ersichtlich, ändert sich die Empfindlichkeit des Indikators nur im basischen Umschlagsgebiet bedeutender mit der Indikatorkonzentration. Am empfehlenswertesten ist, 0,0065 mg qcm Indikator — also für 1,4 cm breitem Titrationsgefäß 0,01 ccm 0,1%ige Lösung — anzuwenden.

Die Indikatorlösung ist durch Lösen von 0,2000 g feingepulvertem Methylrot (KAHLBAUM, „Indikatoren z. Bestimmung d. Wasserstoffionenkonzentration", Präparat) in 200 ccm Alkohol bereitet worden. Als Pufferlösungen dienten nach Vorschrift von MC. ILVAINE[19]) gefertigte Mischungen von 0,1 mol Zitronensäure mit 0,2 mol sekundärem Natriumphosphat. Zum Messen der zugesetzten Indikatormenge wurde eine in Hundertstelkubikzentimeter geteilte Bürette verwendet. Die

[18]) Vergl. I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, II. Teil, S. 57.

[19]) l. c.

0,1 n Salzsäure ist mit Hilfe von Mikrowägebürette nach J. MIKA[20]) zugegeben worden. Der Säureverbrauch ist mindestens durch zwei Parallelproben bestimmt und mit Angabe des wahrscheinlichen Fehlers vom Mittelwert mitgeteilt. Zur Durchrührung der Probe nach den Säurezusätzen diente ein durch das Wasserstrahlgebläse erzeugter Luftstrom, welcher in zwei EHMANNschen Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, bezw. Kalilauge, und schließlich mit Hilfe eines Wattebausches gereinigt wurde.

Bromthymolblau. Wie aus folgender Tabelle ersichtlich, ist im ganzen Umschlagsgebiet die Indikatorempfindlichkeit bei kleinen Indikatorkonzentrationen geringer. Bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $p_{H\cdot} = 6{,}0$ ändert sich diese Empfindlichkeit mit der Zunahme der Konzentration nicht ausgesprochen. Die Lösungsfarbe wird aber dabei ständig grüner. Ein Zeichen, daß die blaue, basische Indikatorform eine stärker färbende Wirkung hat als die gelbe, sauere Form. Bei kleinerer Wasserstoffionenkonzentration sinkt die Indikatorempfindlichkeit auch durch zu großen Indikatorzusatz. Die Empfindlichkeit läuft also durch ein Maximum, welches aber bei $p_{H\cdot} = 7{,}5$ recht flach ist. Deutlich ersichtlich ist, daß die günstige Indikatorkonzentration bei 0,080 mg/qcm liegt. Bei Gebrauch von 1,4 cm breiten Titrationsgefäßen soll man also 0,175 ccm 0,1%ige Indikatorlösung verwenden.

| Zugesetzte Menge des Indikators | | 0,1 n HCl verbraucht bei | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,1% Lösung ccm | mg/qcm | $p_{H\cdot}=6{,}0$ g | $p_H=7{,}0$ g | $p_{H\cdot}=7{,}5$ g |
| 0,010 | 0,005 | 0,16±0,010 | 0,36±0,013 | 0,25±0,011 |
| 0,100 | 0,051 | 0,05±0,005 | 0,11±0,007 | 0,10±0,006 |
| 0,175 | 0,080 | — | 0,08±0,007 | 0,10±0,008 |
| 0,250 | 0,128 | 0,073±0,0024 | 0,35±0,013 | 0,19±0,016 |
| 0,400 | 0,204 | 0,05±0,007 | 1,59±0,007 | — |

Die angewandte Indikatorlösung ist durch Lösen von 0,2000 g Dibromthymolsulfonphthalein (KAHLBAUM, „Ind. z. Best. d. Wasserstoffionenkonz.", Präparat) in 40 ccm Alkohol und durch Verdünnen mit Wasser auf 200 ccm bereitet worden. Als Pufferlösungen dienten wieder Mischungen von Zitronensäure und sekundärem Natriumphosphat.

Phenolrot. Die zum Hervorrufen eines Farbunterschiedes notwendigen Mengen der 0,1 n Säure sind in der nächsten Tabelle zusammengefaßt.

[20]) Ztschrft. f. anal. Chem. **78**, 287 (1929).

| Zugesetzte Menge des Indikators | | 0,1 n HCl-verbraucht bei | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,1% Lösung ccm | mg/qcm | $p_H = 6{,}8$ g | $p_H = 7{,}4$ g | $p_H = 8{,}2$ g |
| 0,010 | 0,005 | 0,06±0,007 | 0,05±0,007 | 0,076±0,0000 |
| 0,050 | 0,026 | 0,06±0,007 | 0,028±0,0024 | 0,077±0,0020 |
| 0,100 | 0,051 | 0,05±0,005 | 0,038±0,0027 | 0,08±0,017 |
| 0,300 | 0,153 | 0,04±0,007 | 0,055±0,0030 | 0,063±0,0037 |

Im ausgesprochen saueren und alkalischen Umschlagsgebiet wächst die Indikatorempfindlichkeit mit zunehmender Indikatorkonzentration, dagegen läuft sie bei einer Wasserstoffionenkonzentration von $p_H = 7{,}4$ durch ein Maximum. Zeichnet man die verschiedenem Indikatorzusatze entsprechenden Säureverbrauch-

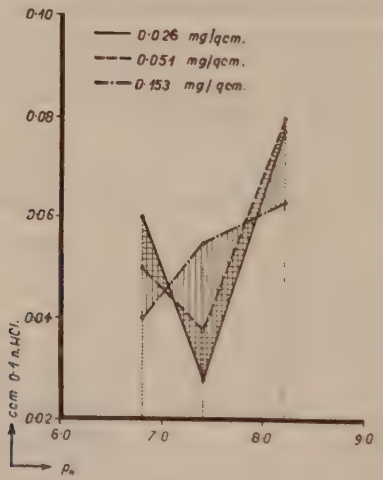



Fig. 2.

Wasserstoffionenexponent-Kurven auf (Fig. 2), so wird durch Vergleich der durchschraffierten Oberflächen ersichtlich, daß ein Indikatorzusatz von 0,026 mg qcm (0,050 ccm 0,1%ige Lösung bei 1,4 cm Titrationsgefäßdurchmesser) am günstigsten ist. Die Anwendung einer größeren Konzentration wäre auch darum unzweckmäßig, weil die tieferen Farbtöne des Indikators die Augen stark ermüden.

Es sei hier bemerkt, daß die Anwendung von Neutralrot anstatt

Phenolrot wegen geringer Lichtechtheit dieses Indikators nicht zu empfehlen ist.

Die 0,1%ige Phenolrot-Lösung ist durch Lösen von 0,2000 Phenolrot (MERCK, „Ind. z. Best. d. Wasserwertstoffionenkonz.") in 20%igem Alkohol unter gelinder Erwärmung bereitet worden. Als Pufferlösungen dienten die 0,1 mol Zitronensäure, 0,2 mol sekundär Natriumphosphat-Mischungen nach MC. ILVAINE[21]), beziehungsweise bei $p_H = 8{,}2$ eine Puffermischung von 0,1 mol Borsäure mit 0,1 mol Soda nach ATKINS und PANTIN[22]).

Phenolphthalein. Die nächste Zusammenstellung der Titrationsergebnisse gibt einen ausgezeichneten Beweis dafür, daß es trotz der physikochemischen Erwägungen nicht unbedingt günstig ist, die Indikatorkonzentration bei Gebrauch von einfarbigen Indikatoren über eine Grenze zu steigern. Diese Grenze ist bei Phenolphthalein eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration, und zwar verringert sich der günstigste Indikatorzusatz durch die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration. Dies läßt sich mit der psychophysikalischen Erscheinung erklären, daß bei tieferen Farbtönen nur größere Konzentrationsänderungen merkbare Farbenunterschiede hervorrufen. Als zweckmäßigster Indikatorzusatz erscheint 0,026 mg/qcm Phenolphthalein. Man verwendet also bei einem Titrationsgefäß-Durchmesesr von 1,4 cm 0,050 ccm 0,1%ige Lösung. Weniger Indikator wäre im saueren Umschlagsgebiet unsichtbar, bei größerem Zusatz dagegen würde die Indikatorempfindlichkeit abnehmen. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind:

| Zugesetzte Menge des Indicators | | 0,1 n HCl verbraucht bei | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,1% Lösung ccm | mg/qcm | $p_H = 8{,}2$ g | $p_H = 9{,}1$ g | $p_H = 10{,}0$ g |
| 0,010 | 0,005 | $\infty$ | 0,053±0,0027 | 0,05±0,007 |
| 0,025 | 0,013 | — | — | 0,21±0,011 |
| 0,050 | 0,026 | 0,03±0,007 | 0,024±0,0005 | 0,13±0,044 |
| 0,100 | 0,051 | 0,032±0,0024 | 0,054±0,0033 | — |
| 0,200 | 0,102 | 0,024+0,000 | 0,035±0,0040 | 0,25±0,024 |
| 0,300 | 0,153 | — | 0,045±0,0033 | — |
| 0,400 | 0,204 | 0,02±0,007 | — | — |
| 0,600 | 0,306 | 0,09±0,0017 | — | — |

[21]) l. c.

[22]) Biochem. J. **20**, 102 (1926), durch I. M. KOLTHOFF, Farbindikatoren, S. 149.

Die bei den Versuchen gebrauchte Phenolphthalein-Lösung ist durch Lösen von 0,2000 g Phenolphthalein (MERCK, „pro anal.", Präparat) in 12 ccm Alkohol und durch Verdünnen mit 50%igem Alkohol auf 200 ccm hergestellt worden. Die Pufferlösungen sind nach Vorschrift von ATKINS und PANTIN[23]) aus 0,1 mol Borsäure und 0,1 mol Soda bereitet worden.

Thymolphthalein. Die günstigste Indikatormenge ist nach folgender Tabelle 0,005 mg qcm (0,010 ccm 0,1%iger Lösung für 1,4 cm breite Titrationsgefäße). Kleinere Mengen färben im saueren Umschlagsgebiet die Lösung nicht. Setzt man 0,050 ccm 0,1%ige Indikatorlösung zu 5 ccm Puffergemisch, so erscheint eine Trübung.

| Zugesetzte Menge des Indikators | | 0,1 n HCl verbraucht bei | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,1% Lösung ccm | mg/qcm | $p_H$ = 9,4 g | $p_H$ = 9,9 g | $p_H$ = 10,5 g |
| 0,010 | 0,005 | 0,015 ± 0,0013 | 0,013 ± 0,0007 | 0,009 ± 0,0017 |
| 0,050 | 0,013 | 0,027 ± 0,0040 | 0,023 ± 0,0026 | 0,014 ± 0,0024 |

0,2000 g Thymolphthalein (KAHLBAUM, „Ind. z. Best. d. Wasserstoffionenkonz.", Präparat) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit Wasser auf 200 ccm verdünnt. Ferner wurden noch Borsäure-Soda-Pufferlösungen nach ATKINS und PANTIN[24]) gebraucht.

Alizaringelb R. Aus der Zusammenstellung der Titrationsresultate ist ersichtlich, daß im ganzen Umschlagsgebiet die je größere Indikatorkonzentration die Empfindlichkeit steigert. Den Indikatorzusatz über 0,0128 mg qcm (0,100 ccm 0,025%ige Lösung für 1,4 cm breites Reagiergläschen) zu steigern, ist aber nicht zweckmäßig, da nach kurzem Stehen flockt aus einer Lösung, welche z. B. 0,150 ccm 0,025%ige Alizaringelb-Lösung pro 5 ccm enthält, der Indikator aus.

| Zugesetzte Menge des Indikators | | 0,1 n HCl verbraucht bei | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,025% Lösung ccm | mg/qcm | $p_H$ = 10,2 g | $p_H$ = 11,0 g | $p_H$ = 12,1 g |
| 0,010 | 0,0013 | 0,187 ± 0,0007 | 0,07 ± 0,009 | 0,072 ± 0,0013 |
| 0,025 | 0,0032 | 0,14 ± 0,013 | — | — |
| 0,050 | 0,0064 | 0,09 ± 0,0007 | 0,020 ± 0,0033 | 0,091 ± 0,0030 |
| 0,100 | 0,0128 | 0,042 ± 0,0024 | 0,014 ± 0,0015 | 0,04 ± 0,007 |

[23]) l. c.
[24]) l. c.

Der Indikator ist durch Lösen von 0,1250 g Alizaringelb R. (KAHLBAUM, „Ind. z. Best. d. Wasserstoffionenkonz.“, Präparat) in 500 ccm siedendem, 50%igem

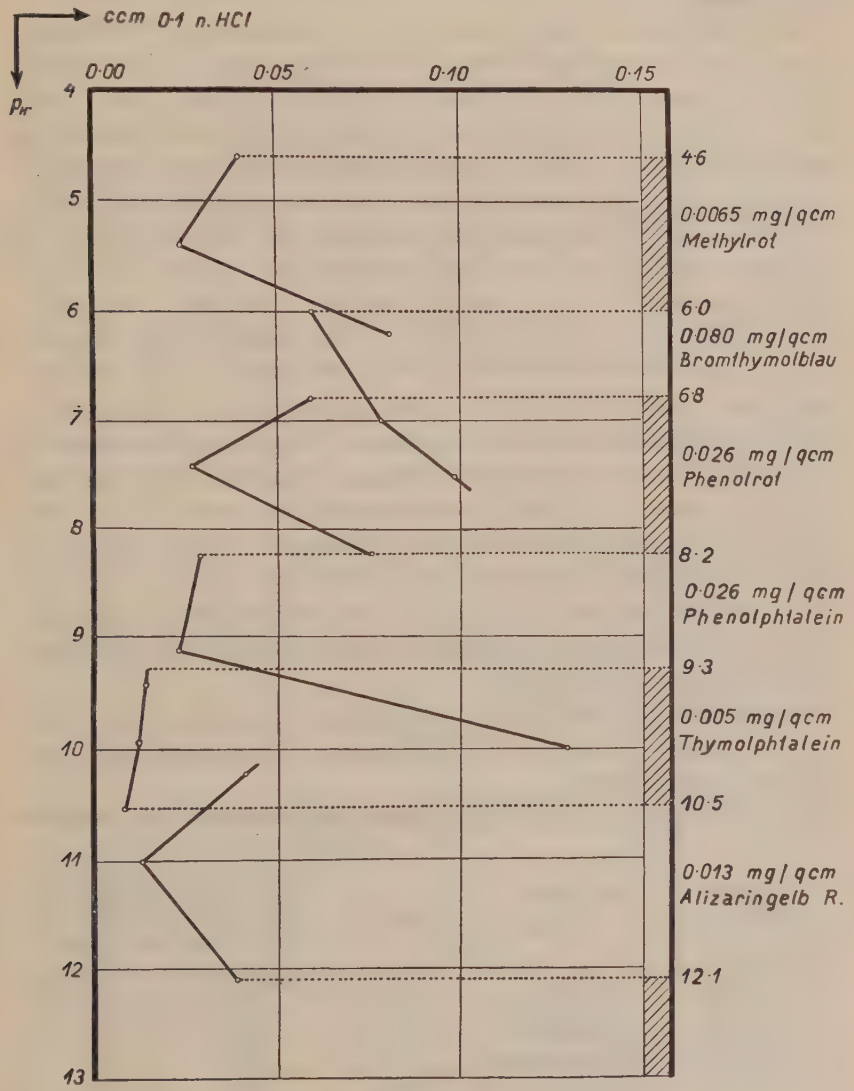



Fig. 3.

Alkohol und durch nachherigem genauen Auffüllen auf 500 ccm hergestellt. Es gelang keine konzentriertere Lösung herzustellen. Bei Wasserstoffionenkonzentration von $p_H = 10{,}2$ und $p_H = 11{,}0$ sind wieder Borsäure-Soda-Pufferlösungen

nach ATKINS und PANTIN[25]), bei $p_H = 12{,}1$ eine Puffermischung von 0.15 mol sekundärem Natriumphosphat mit 0,1 mol Natriumhydroxyd nach RINGER[26]) verwendet worden.

Die zum Hervorrufen eines eben wahrnehmbaren Farbunterschiedes notwendige Säuremenge könnte man nur in jenem Fall als allgemeines Maß der Indikatorempfindlichkeit betrachten, wenn man zur Bestimmung Pufferlösungen mit gleicher Pufferkapazität anwenden würde. Dies war zwar bei dieser Untersuchung nicht der Fall, doch kann man durch Vergleich der mit g l e i c h e n Puffermischungen erhaltenen Resultate bezüglich der Anwendbarkeit der einzelnen Indikatoren wichtige Folgerungen ziehen. Zu diesem Zweck sind in Fig. 3 die zum Hervorrufen eines eben wahrnehmbaren Farbunterschiedes notwendigen Säuremengen für die verschiedenen untersuchten Indikatoren zusammengefaßt. Selbstverständlich werden dabei die mit den günstigsten Indikatorzusätzen erhaltenen Resultate in Betracht gezogen. Titriert man bis zu einem bestimmten Wasserstoffionenexponenten, so ist natürlich die Anwendung jenes Indikators empfehlenswerter, dessen eben wahrnehmbarer Farbunterschied bei der betreffenden Wasserstoffionenkonzentration durch kleineren Säurezusatz hervorgerufen wird. Aus Fig. 3 ersieht man sogleich, daß z. B. bei einem Titrierexponenten von $p_H = 10$ die Thymolphthalein-Indikation günstiger ist als die Phenolphthalein-Indikation.

Als Zusammenfassung dieser Untersuchung ist noch in der folgenden Tabelle die günstigste Indikation für verschiedene Titrierexponenten angeführt.

| Titrierexponent $p_H$ | Indikator | Günstigster Indikatorzusatz | | |
|---|---|---|---|---|
| | | mg/qcm | für 1,4 cm breites Titrationsgefäß eine Lösungmenge | |
| | | | vom Volum ccm | mit Gehalt % |
| 4,4—6,0 | Methylrot | 0,0065 | 0,050 | 0,02 |
| 6,0—6,8 | Bromthymolblau | 0,080 | 0,175 | 0,1 |
| 6,8—8,2 | Phenolrot | 0,026 | 0,050 | 0,1 |
| 8,2—9,3 | Phenolphthalein | 0,026 | 0,050 | 0,1 |
| 9,3—10,5 | Thymolphthalein | 0,005 | 0,050 | 0,02 |
| 10,5—12,1 | Alizaringelb R. | 0,013 | 0,100 | 0,025 |

[25]) l. c.

[26]) Vergl. I. M. KOLTHOFF, Farbindikatoren, S. 148.

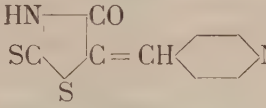
Diese Arbeit ist für die Emich-Festschrift bestimmt gewesen.

# Über den Nachweis von Gold, Palladium und Silber mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin.

Von **F. Feigl, P. Krumholz** und **E. Rajmann.**

Aus dem 2. chem. Universitätslaboratorium Wien.

*(Eingelangt am 9. Oktober 1930.)*

Der eine von uns hat vor einiger Zeit an anderer Stelle[1]) darüber berichtet, daß die organische Verbindung p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin  mit Silber und Quecksilbersalzen unlösliche Verbindungen liefert, die zu einem empfindlichen Nachweis dieser Metalle dienen können[2]). Später hat E. Funakoshi[3]) gezeigt, daß Kuprosalze, die auch sonst eine große Ähnlichkeit mit Silbersalzen aufweisen, gleichfalls mit der genannten Verbindung reagieren.

Im Anschluß an eine vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung von R. Strebinger und H. Holzer[4]) „Zur Anwendung der Mikroanalyse im Punzierungswesen" stellte H. Holzer in einer gesonderten Arbeit[5]) fest, daß das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin auch mit Palladium-, Platin- und Goldsalzen zu reagieren vermag, und begründete darauf empfindliche Tüpfelnachweise für die genannten Edelmetalle.

Herr Holzer ist der Ansicht, daß deshalb das Rhodanin nicht als spezifisches Reagens auf Silber zu betrachten ist.

[1]) F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem., **74**, 380 (1928).
[2]) K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie, **7**, 214, (1929).
[3]) E. Funakoshi, Chem. Ztrbl., 1929, II., 1330.
[4]) Mikrochemie, **8**, 264 (1930).
[5]) Mikrochemie, **8**, 271 (1930).

Diese Ansicht beruht auf einer irrtümlichen Auslegung der Bezeichnung „spezifisch". Herr HOLZER scheint übersehen zu haben, daß wir als „spezifisch" ein solches Reagens bezeichnen[6]), welches nicht mit einem, sondern mit tunlichst wenigen Stoffen reagiert. Für die Beschränkung der Wirksamkeit auf einen Stoff wurde die Bezeichnung „Spezialreagens" gewählt. Es mag dahingestellt sein, ob diese Unterscheidung die zutreffendste ist, zumal die Wirksamkeit stets auch von den jeweils herrschenden Versuchsbedingungen abhängt und gerade diese durch eine zweckmäßige Veränderung häufig ein Mittel bieten, um eine tunlichst einsinnige Wirksamkeit eines Reagens zu erreichen. Wir sind der Ansicht, daß es deshalb, wie bereits vorgeschlagen[6]), besser wäre, lediglich von spezifischen Nachweisen und nicht von spezifischen Reagenzien zu sprechen, wobei allerdings auch weiterhin eine Unterscheidung zwischen spezifischen Nachweisen und Spezialnachweisen zu bestehen hätte, weil eine völlige Einsinnigkeit eines Nachweises nur in sehr wenigen Fällen vorliegt.

Die Wichtigkeit einer Überprüfung und Auswertung verschiedener Versuchsbedingungen bei analytischen Nachweisen zeigt sich gerade in dem von Herrn HOLZER herangezogenen und im Hinblick auf Spezifität beanstandeten Beispiel der Verwendung des p-Dimethylaminobenzylidenrhodanins. Nach den Ausführungen von H. HOLZER hat es den Anschein, als wäre eine Erkennung von Silber neben Edelmetallen, und umgekehrt der Edelmetalle neben Silber, mit Hilfe des Rhodanins nicht möglich. Dies trifft nicht zu; vielmehr läßt sich unter geeigneten, sehr leicht realisierbaren Bedingungen Silber sowohl neben Palladium, Platin und Gold, als auch Palladium neben Silber und anderen Edelmetallen eindeutig und bei sehr günstigen Grenzverhältnissen erkennen.

Im nachfolgenden berichten wir über die diesbezüglichen Versuchsergebnisse[7]). Die Nachweise können sowohl in Probe-

[6]) F. FEIGL, Chem. Ztg., 47, 322 (1923).

[7]) Zur Zeit der Veröffentlichung meines neuen Silbernachweises war ich nicht im Besitze von Edelmetallsalzen, die Herrn HOLZER im Laboratorium des Staatl. Punzierungsamtes leicht zugänglich waren. Inzwischen wurden mir im Februar 1930 von der Firma HERAEUS, Hannau, Edelmetallsalze zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle danke. Die vorliegende Untersuchung war dem-

röhrchen als auch in Form von Tüpfelreaktionen ausgeführt werden. Im ersten Falle wird das farbige Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Äther an der Grenzfläche Wasser-Äther angereichert und dadurch leichter sichtbar gemacht. Bei der Ausführung als Tüpfelreaktion empfiehlt es sich, ein mit dem Reagens imprägniertes und getrocknetes Filtrierpapier zu verwenden. Beim Aufbringen eines Tropfens einer sehr verdünnten Silber-, Palladium- oder Goldlösung auf ein solches Papier wandert die Lösung und feine Niederschlagsteilchen so weit nach außen, bis der Niederschlag aggregiert und die Kapillaren des Papiers verstopfend, sich in Form eines deutlich sichtbaren Ringes abscheidet[8]). Auf diese Weise läßt sich die Empfindlichkeit der Nachweise gegenüber der gesonderten Vereinigung von Tropfen der Probe der Reagenslösung bedeutend steigern. Dies ergibt sich auch aus dem Vergleich der von H. Holzer und uns erreichten Empfindlichkeitsdaten.

### *1. Nachweis von Silber neben Gold, Platin, Palladium und Quecksilber.*

Beim Aufbringen eines Tropfens einer neutralen oder schwach sauren Silberlösung auf ein mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin imprägniertes Tüpfelpapier entsteht noch bei einer Verdünnung von 1 : 500.000 ein violetter Ring. Die Erfassungsgrenze des Silbernachweises beträgt demnach 0,1 $\gamma$ Silber (in neutraler Lösung).

Um Silber neben anderen, ebenfalls mit dem Rhodanin reagierenden Metallen nachzuweisen, müssen dieselben in unlösliche oder wenig dissozierte Verbindungen übergeführt werden, deren Ionenkonzentration zur Überschreibung des Löslichkeitsprodukts der Rhodaninverbindung nicht ausreicht. Dies gelingt leicht durch Zusatz von Kaliumcyanid[9]), welches mit Quecksilber-, Gold-

nach in ihren wesentlichsten Teilen bereits beim Einlauf der Arbeit des Herrn Holzer beendet, und die Ergebnisse in den schon damals vorliegenden Fahnen meines Buches „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" enthalten. F. F.

[8]) Vgl. hierzu Kap. 9 in F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931.

[9]) Vgl. hierzu K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie, **7**, 214 (1929).

und Palladiumsalzen sehr wenig dissozierte, zum Teil komplexe Verbindungen liefert. Bei Anwesenheit von Platin muß darauf geachtet werden, daß dieses auch bei Anwesenheit von Cyaniden nach einigen Minuten mit dem Rhodanin reagiert.

Zur Ausführung des Nachweises wird ein Tropfen der Probelösung auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer 10%igen Kaliumcyanidlösung verrührt, ein Tropfen einer alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin zugefügt und mit einigen Tropfen 1n-Salpetersäure angesäuert. Das aus dem komplexen Silbercyanid gemäß:

$$[Ag\,(CN)_2]' + H^{\cdot} \longrightarrow Ag\,CN + HCN$$

entstehende Silbercyanid reagiert im Entstehungszustand mit dem Rhodanin unter Violettfärbung.

Auf diese Weise konnte 1 $\gamma$ Silber (Grenzkonzentration 1 : 50.000) neben der 1000fachen Menge Quecksilber, der 4000-fachen Menge Gold oder der 300fachen Menge Palladium und Platin nachgewiesen werden.

Kupfersalze dürfen n i c h t zugegen sein, da das durch den Cyanidzusatz gebildete Kuprocyanid gleichfalls mit dem Rhodanin reagiert.

### *2. Nachweis von Gold.*

Goldsalze liefern in neutraler oder schwach saurer Lösung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin einen rotvioletten Niederschlag, dessen Zusammensetzung wir nicht ermittelt haben.

Die Reaktion kann sowohl in der Eprouvette (a) als auch als Tüpfelreaktion (b) ausgeführt werden.

a) In einer Eprouvette mit zirka 5 ccm Fassungsraum werden 2 ccm der tunlichst schwach sauren Probelösung mit einigen Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung des Reagens versetzt und mit 1 bis 2 ccm Äther ausgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Gold entsteht an der Trennungsfläche Wasser-Äther ein rotes Häutchen, während das Reagens mit goldgelber Farbe vom Äther aufgenommen wird.

Erfassungsgrenze: 4 $\gamma$ Gold
Grenzkonzentration: 1 : 500.000 } in 0,1n-salzsaurer Lösung.

b) Bei der Ausführung als Tropfenreaktion wird ein Tropfen

der Probelösung auf das mit dem Reagens imprägnierte Papier gebracht.

Erfassungsgrenze: 0,1 $\gamma$ Gold
Grenzkonzentration: 1 : 500.000 } in 0,1n-salzsaurer Lösung.

*3. Nachweis von Palladium.*

Palladosalze liefern mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin einen violetten Niederschlag[10]). Der Nachweis kann wie der des Goldes sowohl in Proberöhrchen als auch auf einem mit dem Reagens imprägnierten Filtrierpapier ausgeführt werden.

a) Erfassungsgrenze: 0,4 $\gamma$ Palladium
Grenzkonzentration: 1 : 5,000.000 } in neutraler Lösung.

a') Erfassungsgrenze: 0,66 $\gamma$ Palladium
Grenzkonzentration: 1 : 3,000.000 } in 0,1n-salzsaurer Lösung.

Bei der Ausführung als Tüpfelreaktion, bei welcher infolge der Kapillaritätswirkung des Papiers eine größere Empfindlichkeit erreicht wird als beim Eprouvettennachweis, entsteht in neutraler Lösung ein rotvioletter, in saurer Lösung ein blauvioletter Kreis oder Ring.

Erfassungsgrenze: 0,005 $\gamma$ Palladium
Grenzkonzentration: 1 : 10,000.000 } in neutraler Lösung.

Erfassungsgrenze: 0,01 $\gamma$ Palladium
Grenzkonzentration: 1 : 5,000.000 } in 0,1n-salzsaurer Lösung.

*4. Nachweis von Palladium neben anderen Platinmetallen.*

Von anderen Platinmetallen reagieren noch Platin- und Iridiumsalze mit dem Rhodanin. Bei der Verwendung käuflicher Platinsalze konnten wir beobachten, daß auf Zusatz des Reagens zu einer 0,1- bis 1%igen Lösung, bezw. beim Aufbringen eines Tropfens derselben auf das Rhodaninpapier sofort eine deutliche Reaktion eintrat. Beim Eprouvettenversuch war nach Ausschütteln mit Äther eine deutliche Häutchenbildung zu bemerken, beim Tüpfeln entstand innerhalb des feuchten Tüpfelfleckes ein violetter

[10]) Unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen konnte ein violetter Körper erhalten werden, welcher der Formel $PdCl_2 . C_{12} H_{12} N_2 OS_2$ nahekommt.

Ring. Nach kurzem Stehen färbte sich die ganze Lösung, bezw. der Tüpfelfleck dunkelrot.

Die Vermutung, daß die sofort eintretende Reaktion von einem geringen Palladiumgehalt des Platinsalzes herrühren dürfte, konnte dadurch bestätigt werden, daß es uns, wie nachstehend beschrieben, gelang, ein Platinsalz zu erhalten, welches keine sofortige Reaktion mit dem Reagens aufwies.

Zur Darstellung des palladiumfreien Platins wurde eine 1%ige Platinchloridlösung mit dem gleichen Volumen einer alkoholischen Lösung des p-Dimethylaminobenzylidenrhodanins zum Sieden erhitzt, das überschüssige Reagens nach Erkalten durch Ausäthern entfernt, nach Abfiltrieren des Niederschlages die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand geglüht. Das so erhaltene reine Platinmetall wurde in Königswasser gelöst, zur Trockene gedampft und in Wasser aufgenommen.

Eine derart hergestellte 1%ige Platinlösung lieferte beim Versetzen mit dem Reagens und sofortigem Ausschütteln mit Äther keine Reaktion.

Nach kurzem Stehen, schneller noch beim Erwärmen, trat die Bildung einer Rotfärbung, bezw. eines ebensolchen Niederschlages ein.

Analog entstand beim Tüpfeln auf Rhodaninpapier erst nach etwa einer halben Minute eine Rotfärbung, die sich langsam vertiefte.

Die langsame Reaktion der Platinsalze rührt offenbar davon her, daß Platin(4)salze durch den Alkohol oder das Papier zu Platin(2)salzen reduziert werden und diese erst mit dem Rhodanin reagieren. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß eine durch Kochen mit Alkohol zum Teil reduzierte Platinlösung sofort eine intensive Rhodaninreaktion gibt. Desgleichen beschleunigt Wasserstoffsuperoxyd, welches bekanntlich Platinsalze zu reduzieren vermag, die Entstehung der Rotfärbung.

Um daher in Platinsalzen einen geringen Palladiumgehalt nachzuweisen, genügt es, einen Tropfen der tunlichst schwach sauren Platinlösung (die Platinkonzentration soll nicht mehr als 1% betragen) auf das Rhodaninpapier zu bringen. Bei Anwesenheit von Palladium entsteht sofort nach Aufsaugen des Tropfens eine violette Zone innerhalb des Tüpfelfleckes.

Es kann auf diese Weise noch 0,038 γ Palladium neben der 20.000fachen Menge Platin erkannt werden, was einem Prozentgehalt von 0,005% Pd entspricht.

Da ältere Platinsalzlösungen oft geringe Mengen von Platoverbindungen enthalten, empfiehlt es sich, die zu prüfende Platinlösung durch Kochen mit einigen Tropfen Chlorwasser zu oxydieren, wobei jedoch auf völlige Entfernung des überschüssigen Chlors zu achten ist.

Iridiumsalze verhalten sich nur bis zu einer Verdünnung von 1 : 20.000 wie Palladiumsalze; in größerer Verdünnung ist keine Reaktion wahrnehmbar. Im Hinblick darauf, daß die Rhodaninreaktion mit den bisher genannten Metallen außerordentlich empfindlich ist, erscheint es uns daher fraglich, ob Iridiumsalze als solche überhaupt reagieren; es könnte ein positiver Ausfall der Rhodaninreaktion mäßig verdünnter Iridiumlösungen auch von einem Gehalt an anderen Edelmetallen herrühren. Ein Palladiumgehalt kommt nicht in Betracht, da wir mit Hilfe einer an anderer Stelle beschriebenen Katalysenreaktion[11]) kein Palladium nachweisen konnten. Hingegen könnte in den von uns verwendeten Iridiumsalzen Gold enthalten sein und dieses die Rhodaninreaktion bewirken.

Jedenfalls läßt sich Palladium neben Iridium nachweisen, wenn man vor Anstellung der Rhodaninreaktion mit Nitrit aufkocht. Dadurch wird Iridonitrit und zugleich auch Gold als Metall abgeschieden, während Palladium unverändert bleibt.

Osmium-, Rhodium- und Rutheniumsalze zeigen in 0,05- bis 0,1%iger Lösung keine Rhodaninreaktion. Bei der Ausführung als Eprouvettenreaktion kann in 2 ccm Lösung 1 γ Palladium neben der 1000fachen Menge Osmium und Ruthenium sowie der 2000fachen Menge Rhodium erkannt werden.

Bei der Ausführung als Tüpfelreaktion stört die intensive Eigenfarbe der Osmium- und Rutheniumsalze. Immerhin kann 0,025 γ Palladium neben der 400fachen Menge Osmium, bezw. der 200fachen Menge Ruthenium eindeutig erkannt werden. Bei Anwesenheit von Rhodium gelingt der Nachweis von 0,012 γ Palladium neben der 2000fachen Menge des ersteren.

[11]) F. Feigl und P. Krumholz, Ber., **63**, 1917 (1930).

### *5. Nachweis von Palladium neben Silber.*

Der Nachweis von Palladium neben Silber gelingt leicht unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die komplexen Silber-Halogenverbindungen nur zu einem sehr geringen Bruchteil in $Ag^{\cdot}$-Ionen zerfallen und daher keine Rhodaninreaktion liefern. Als geeignet hat sich die Überführung des Silberions in das komplexe $K[AgBr_2]$ erwiesen, da durch Zusatz des Bromides die Palladiumreaktion nicht wesentlich gehemmt wird.

Zur Ausführung der Reaktion in der Eprouvette wird 1 ccm der tunlichst neutralen Silberlösung mit festem Kaliumbromid versetzt, bis das Silberbromid in Lösung gegangen ist, einige Tropfen der Reagenslösung zugefügt und ausgeäthert. An der Entstehung eines roten Häutchens können 1 $\gamma$ Palladium (Grenzkonzentration 1 : 1,000.000) neben der 10.000fachen Menge Silber erkannt werden.

Bei der Ausführung als Tropfenreaktion genügt es, bei geringen Silberkonzentrationen den auf Rhodaninpapier hergestellten Tüpfelfleck mit einer gesättigten Kaliumbromidlösung anzutüpfeln, wodurch die Silberverbindung entfärbt wird, während die vom Palladium herrührende Violettfärbung in der Mitte des Tüpfelfleckes bestehen bleibt und deutlich zum Vorschein kommt. Auf diese Weise waren noch 0,05 $\gamma$ Palladium (Grenzkonzentration 1 : 1,000.000) neben der 1000fachen Silbermenge zu erkennen.

Da ein durch konzentriertere Silberlösungen (mehr als 0,2%) entstehender Rhodanintfleck sich durch Bromidzusatz nicht mehr völlig entfärben läßt, muß beim Nachweis von Palladium in konzentrierten Silberlösungen wie folgt verfahren werden:

Ein Tropfen der Lösung wird in einem Mikrotiegel unter Erwärmen mit Kaliumbromid bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt, der Tiegelinhalt auf Rhodaninpapier gebracht und der Kristallbrei (Kaliumbromid) nach einer halben Minute mit Wasser abgespült. An der Bildung eines violetten Fleckes mit scharfem, violettem Rand waren noch 0,5 $\gamma$ Palladium (Grenzkonzentration 1 : 100.000) neben der 10.000fachen Menge Silber eindeutig zu erkennen.

### *6. Nachweis von Palladium neben Gold.*

Um Palladium neben Gold nachzuweisen, kann von dem Umstand Gebrauch gemacht werden, daß Palladiumsalze, im Gegensatz zu Goldsalzen, in neutraler Lösung durch Nitrit nicht zu Metall reduziert werden.

Es empfiehlt sich nicht, den Nachweis von Palladium neben Gold in der Eprouvette auszuführen, weil das durch Nitrit ausgeschiedene metallische Gold kleine Mengen der Palladium-Rhodaninverbindung verdecken könnte.

Dagegen gelingt es leicht, bei der Ausführung als Tropfenreaktion auf Papier geringe Palladiummengen auch neben viel Gold nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wird ein Tropfen der möglichst schwach sauren Probelösung in einem Mikrotiegel mit einem Überschuß von Calciumkarbonat versetzt, ein Tropfen einer konzentrierten Kalium- oder Natriumnitritlösung zugefügt, einigemal aufgekocht und ein Teil des Tiegelinhaltes auf Rhodaninpapier gebracht.

Bei Anwesenheit von 0,5 $\gamma$ Palladium neben der 1000fachen Goldmenge entsteht um das Gemisch von Calciumkarbonat und ausgeschiedenem Gold eine darüber hinausragende violette Umrandung mit unscharfem Rand.

Um noch geringere Palladiummengen, deren Sichtbarkeitmachung durch das ausgeschiedene Gold verhindert wird, festzustellen, empfiehlt es sich, die Neutralisation und Reduktion in einem EMICH'schen Spitzröhrchen auszuführen, hiernach zu zentrifugieren und einen Tropfen der klaren Lösung auf Rhodaninpapier zu bringen. Eine über den Rand des ursprünglichen Tropfens hinausragende Violettfärbung mit unscharfem Rande zeigt die Anwesenheit von 0,1 $\gamma$ Palladium (Grenzkonzentration 1 : 500.000 neben der 5000fachen Goldmenge an.

Halogenhaltige Goldlösungen ergeben bei obiger Behandlung, auch bei Abwesenheit von Palladium, eine schwache Eigenreaktion, welche sich jedoch immer auf das Gebiet des ursprünglichen Tropfens beschränkt.

# Referate.

**Beiträge zur Mikrochemie des Cytisins.** Von M. WAGENAAR. *Pharmaceut. Weekblad*, **67**, *205 (1930)*.

Nach Angabe der Brechungsindices ($\alpha$ und $\beta$ 1,73—1,64), des Schmelzpunktes, der Kristallform und der Löslichkeitsverhältnisse werden folgende Reaktionen beschrieben.

Sublimation: dünne Blättchen und Nädelchen, auch vereinigt zu sternförmigen Kristallaggregaten.

Fällung: nur schwer kristallinische Abscheidungen erhältlich.

Merkurichlorid (in Pulverform): sechseckige Prismen, auch in Sternformen, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend.

Kaliumquecksilberjodid: ähnliche Kristallformen, auch in großer Verdünnung.

Kadmiumjodid: analoge Kristallgebilde wie vorher. Durch Zusatz von Alkalijodid kann die Empfindlichkeit der Reaktion erhöht werden.

Goldchlorid: in essigsaurer Lösung verästelte Kristalle, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend, bis 1 mm lang. Durch Zusatz von Natriumbromid wird die Reaktion empfindlicher, die Kristalle sind aber kleiner, rotbraun gefärbt, dichroitisch.

Platinchlorid: gelbe Prismen, auch in Sternform, stark doppelbrechend, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend. Zusatz von Natriumbromid bewirkt Bildung von Blättchen, Natriumjodidzusatz Abscheidung kräftiger schwarzer dichroitischer Gebilde.

Es folgt in einer Tabelle die Angabe der Grenzverdünnungen und der kleinsten erfaßbaren Menge für die genannten Reaktionen. A. MAYRHOFER.

**Mikrochemische Reaktionen auf Cocain.** Von M. WAGENAAR. *Pharmaceut. Weekblad*, **67**, *230 (1930)*.

Nach Angabe der Kristallform, des Schmelzpunktes, der Brechungsindices und der Löslichkeitsverhältnisse werden folgende Reaktionen beschrieben.

Sublimation: tröpfchenförmiger Beschlag, nach Anhauchen oder Anrühren mit Wasser kristallinisch werdend.

Fällung mit Alkali: Kristallfällungen (bis 300 $\mu$ lang, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend) entstehen mit Natronlauge, Natriumbikarbonat und Natriumkarbonat; nach gelindem Erwärmen mit Ammoniumkarbonat. Niederschläge entstehen auch mit Borax, Natriumphosphat und Kaliumcyanid.

Kaliumchromat: neben gelbem Chromat entstehen auch Kristalle des freien Alkaloids.

Kaliumferrocyanid: aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung Rosetten bis 1,5 mm lang, negativ doppelbrechend, gerade auslöschend, charakteristischer Winkel von 120°.

Kaliumferricyanid: aus schwefelsaurer Lösung Kristalle, positiv doppelbrechend mit symmetrischer Auslöschung.

Kaliumpermanganat: schön purpurrot gefärbte, vierkantige, meist gerade auslöschende Säulchen, die Blättchen zeigen keine, die Säulchen deutliche Doppelbrechung.

Ferrichlorid: in stark saurer Lösung zusammengelagerte Nädelchen (bis 2 mm lang), gerade auslöschend, negativ doppelbrechend.

Platinchlorid: Federartige Kristallgebilde, schiefe Auslöschung, stark negative Doppelbrechung.

Goldchlorid: Dendriten, bei Zusatz von Kaliumbromid Bildung von braun gefärbten, negativ doppelbrechenden sternförmigen Kristallen.

In einer Tabelle werden zum Schlusse die Verdünnungsgrenzen und die kleinsten mit den besprochenen Reaktionen erfaßbaren Mengen angegeben.

A. Mayrhofer.

**Mikrochemische Reaktionen auf Pilocarpin.** Von M. Wagenaar. *Pharmaceut. Weekblad*, **67**, *285 (1930)*.

Nach Angabe der allgemeinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse sowie Hinweis auf die Unmöglichkeit, durch Sublimation kristallinische Beschläge zu erhalten, werden nachfolgende Reaktionen besprochen.

Fällung: mit überschüssigem Natriumkarbonat Fällung (aus 2% Pilocarpinhydrochloridlösung) von Tröpfchen; daraus entstehen spießförmige Kriställchen, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend.

Platinchlorid: aus schwach saurer Lösung plattenförmige Kristalle, positiv doppelbrechend. Zusatz von Natriumchlorid erhöht die Empfindlichkeit.

Platinbromid (Platinchlorid + Natriumbromid): regelmäßige Kristalle, 500 $\mu$ lang, positiv doppelbrechend, gerade auslöschend.

Platinjodid (Platinchlorid + Natriumjodid) nach gelindem Erwärmen Kristalle (bis 100 $\mu$ lang) mit schönem Dichroismus und schwachem Metallglanz.

Goldchlorid: gelbe Nadeln, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend, bis 1 mm lang. Noch längere Kristalle entstehen unter Einwirkung von verdünnter Salzsäure.

Goldbromid: braunrote Nädelchen, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend. Verdünnte Salzsäure fördert die Entwicklung der Kristalle.

Goldjodid: aus salzsaurer Lösung schwarze, astförmige Kristalle.

Pikrolonsäure: schöne, sternförmig gruppierte Prismen, negativ doppelbrechend.

Jodlösung (Jod + Kaliumjodid): aus schwach salzsaurer Lösung Bildung von gelben Randkristallen, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend, bis 300 $\mu$ groß und Kristallen in der Mitte als vierkantige Säulchen, 40 $\mu$ lang, oft zu einem

Haufwerk zusammengelagert. Ansäuern (mit $H_2SO_4$, $HNO_3$ oder Essigsäure) befördert die Kristallisation. Die Reaktion ist etwas träge.

Es folgt in einer Tabelle die Angabe der Verdünnungsgrenzen und der kleinsten erfaßbaren Mengen für die einzelnen Reaktionen.

A. Mayrhofer.

**Mikrochemische Reaktionen auf Apomorphin.** Von M. Wagenaar. *Pharmaceut. Weekblad*, **67**, *321 (1930)*.

Nach Angabe allgemeiner Eigenschaften Beschreibung folgender Reaktionen.

Sublimation: bei gewöhnlichem Druck tröpfchenförmige Beschläge, bei vermindertem Druck Tröpfchen, die später kristallinisch werden (gerade auslöschend).

Fällung mit Alkalien und alkalisch reagierenden Salzen führt zu amorphen Niederschlägen.

Goldchlorid: rotbraune Kriställchen, häufig zu Garben vereinigt. Durch Lösung des Alkaloidsalzes in konzentrierter Chloralhydratlösung und darauffolgende Fällung mit Goldchlorid entstehen nach gelindem Erwärmen größere Kristalle.

Kaliumnitrat oder Salpetersäure: zuerst amorpher Niederschlag, daraus entstehen rhombische Kristalle, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend, bis 300 $\mu$ lang.

Kaliumjodid: rhombische Prismen, 100 $\mu$ lang, gerade auslöschend, positiv doppelbrechend.

Kaliumbromid: wie Kaliumjodid.

Natriumchlorid: wie Kaliumjodid.

Brombromkaliumlösung: Nadeln bis 1 mm lang, gerade auslöschend, negativ doppelbrechend, daneben kleine Bündelchen stark brauner Kriställchen. Vorteilhaft zur Bildung der Kristalle ist, etwas Kaliumbromid zur Alkaloidlösung zuzufügen und hierauf den Lösungstropfen mit Brom zu räuchern.

Kaliumantimonyltartrat: gerade auslöschende, positiv doppelbrechende Kriställchen.

Es folgt in der Tabelle die Angabe der für diese Reaktionen geltenden Grenzverdünnungen und der damit erfaßbaren kleinsten Mengen.

A. Mayrhofer.

**Beitrag zur mikrochemischen, mikrospektroskopischen und quantitativen Blutuntersuchung.** Von M. Wagenaar. *Pharmaceut. Weekblad*, **67**, *415 (1930)*.

In der umfangreichen Veröffentlichung werden verschiedene Verfahren der Blutuntersuchung nach den Gesichtspunkten der indirekten chemischen, direkten chemischen und physikalischen Bestimmung erörtert. Bei einigen werden Abänderungen von der bisher üblichen Methodik angegeben. Diese letzteren werden im nachfolgenden als von mikrochemischem Interesse etwas eingehender referiert.

Bei der Herstellung der Teichmann'schen Kristalle übt Zusatz von Natriumsalicylat einen günstigen Einfluß auf die Kristallisationsfähigkeit aus. Es wird folgende Durchführung der Reaktion empfohlen: Ganz wenig des Untersuchungsmaterials wird mit einem Körnchen Natriumsalicylat innigst verrieben. Man bedeckt dieses Gemisch auf einem Objektträger mit einem Deckglas, läßt vom

Rande ein Tröpfchen Eisessig, worin sich sehr wenig Natriumchlorid gelöst befindet, zufließen und erwärmt dabei gelinde mit einem Mikrobrenner. Unter Zufügen von etwas Eisessig wird unter Vermeidung von Kochen vorsichtig eingedampft. Nachdem langsam einige Tröpfchen verdampft sind, wird mit ungefähr sechzigfacher Vergrößerung das Präparat untersucht. Meist finden sich Kristalle in den charakteristischen Formen.

Nach den Ausführungen des Autors ist jedoch die Darstellung der Hämochromogenkristalle in den meisten Fällen der der TEICHMANN'schen Kristalle vorzuziehen. Dazu wird ein abgeändertes Reagens und eine Methode zur Kristallisation kleiner Mengen auf einer Flachs- oder Hanffaser vorgeschlagen. Das vorgeschlagene Reagens besteht aus:

5 cm³ 10%iger Michzuckerlösung,
10 cm³ 10%iger Natriumhydroxydlösung,
50 cm³ destilliertem Wasser,
15 cm³ Pyridin,
15 cm³ Glycerin.

Das Reagens hat nicht nur den Vorteil längerer Haltbarkeit, sondern auch den, daß durch die Anwesenheit von Glycerin Eintrocknen verhütet wird. Auch kann man mit sehr gutem Erfolge statt Milchzuckerlösung 5 cm³ 10%ige Natriumthiosulfatlösung verwenden. Die Ausführung der Reaktion geschieht in folgender Weise. Die verdächtigen Stückchen werden unter Deckglas mit einem Tropfen Reagens schwach erwärmt, dabei muß bei Gegenwart von Blut Farbenumschlag über olivgrün, rötlich, intensiv rot eintreten, beim Abkühlen bilden sich Hämochromogenkristalle. Die Form der Kristalle ist im hohen Maße von der Art des Reduktionsmittels abhängig. Bei Verwendung von Natriumthiosulfat entstehen prächtige, rubinrote Nadeln, mit anderen reduzierenden Substanzen bilden sich kleine Nädelchen mit gebogenen und schwalbenschwanzförmigen Enden. Diese sind im Gegensatze zu den TEICHMANN'schen Kristallen nicht dichroitisch.

Um sehr geringe Mengen nachzuweisen, kann man eingetrocknetes Blut mit Lösungsmitteln extrahieren, auf einem Flachsfaserbündel anreichern und dann die Kristallfällung durchführen. Zu diesem Zwecke legt man eine ungefähr 1 cm lange Flachsfaser auf einen Objektträger, so daß ungefähr 2 mm des freien Endes über den Rand des Objektträgers vorstehen, das Ende desselben wird vorsichtig mit einem Mikroflämmchen erhitzt. Auf dem Objektträger befindet sich ein Tropfen Extraktionsmittel, in diesem liegt die Faser. Der extrahierte Stoff sammelt sich im Faserende, auf dem dann die Reaktion durch mikroskopische Betrachtung beurteilt werden kann. Wichtig ist, daß eingetrocknetes Blut sehr bald viel von seiner Löslichkeit verliert. Als Extraktionsmittel werden Wasser, Natriumbikarbonat- und Boraxlösung, ferner Sodalösung, Borsäure-, Zitronensäurelösung, Ammoniakalkohol, 10%ig, alkoholisches Kali, 1%ig, Schwefelsäurealkohol, Essigsäurealkohol und Pyridin angegeben. Starke Salzsäure und starke Schwefelsäure werden zu den stärksten Extraktionsmitteln gerechnet.

Als einfache Methode zur Mikrospektralanalyse, auch mit Mikrokolorimetergläsern wird folgendes Verfahren beschrieben: Man stellt wie gewöhnlich mit dem Mikroskop ein und entfernt hierauf das Okular. Auf den Messingring des Tubus

legt man nun ein durchbohrtes Scheibchen aus Karton und bringt dann genau in die Achse des Mikroskops ein kleines Handspektroskop. Auf diese Art kann man noch das Absorptionsspektrum von kleinen Kristallstücken beobachten. Zur Beobachtung im Mikrokolorimeterglas benützt man flachgeschliffene Glasröhrchen (zirka 2 cm lang mit 3 mm Lichweite), die mit Glyceringelatine auf einem Objektträger gekittet sind. Um bessere Belichtung zu erzielen, wird das Gläschen auf ein Stück schwarzen Kartonpapiers gestellt, worin eine mit der Dicke des Röhrchens übereinstimmende Öffnung gebohrt ist. Im weiteren stellt man auf die Oberfläche des mit der Extraktionsflüssigkeit gefüllten Röhrchens ein. Nach Austausch des Okulars mit dem Spektroskop kann man das Absorptionsspektrum feststellen und mit den verschiedenen Spektren der Blutfarbstoffe aus Tabellen vergleichen. Im Original werden im Anschluß noch störende Farbstoffe und die Methodik der Ausschaltung derartiger störender Nebenerscheinungen besprochen.

Zur quantitativen Blutanalyse wurde die Bestimmung des Eiweißgehaltes nachgeprüft und verbessert, das Verhältnis Eiweiß : Eisen erwies sich hierbei als ein brauchbarer Faktor bei der Diagnose. Dabei wurde Eiweiß, inbegriffen das Eiweiß des Hämoglobins, aus der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl berechnet. Die Bestimmung des Eisens wurde kolorimetrisch nach der Methode von Bang durchgeführt.

Eine neue kolorimetrische Bestimmung, beruhend auf der Bildung des Hämochromogens wurde in folgender Art durchgeführt: Das Untersuchungsmaterial wurde mit einer Reduktionsflüssigkeit bei 90° eine Viertelstunde unter einer Paraffinschicht mazeriert. Außer Extraktion tritt dabei auch Reduktion ein.

Infolge des Luftabschlusses ist die eingetretene Färbung beständig. Die Farbintensität wird mit dem Farbenton einer bekannten, in derselben Weise aus frischem Blute hergestellten Menge verglichen. Wirken Extraktivstoffe von anderen Farbstoffen störend, dann kann man auch den reduzierten Extraktivstoff halbieren, zu der einen Hälfte nur Reduktionsflüssigkeit, zur zweiten Hälfte dieselbe Menge Reduktionsflüssigkeit einer bekannten Menge Blut hinzufügen. Man reduziert abermals und bekommt nun zwei im Farbton besser vergleichbare Flüssigkeiten. Durch Ausgießen oder Zufließenlassen neuen Reduktionsstoffes trachtet man auf den gleichen Farbton zu kommen. Die Vermehrung oder Verminderung des Extraktivstoffes ist dann ein Maß für die ursprüngliche Intensität des Blutfarbstoffes. Die Zusammensetzung der vorgeschlagenen Reduktionsflüssigkeit ist folgende: 10 $cm^3$ 10%ige Natriumthiosulfatlösung, 10 $cm^3$ 10%ige Natriumhydroxydlösung, 50 $cm^3$ destilliertes Wasser, 15 $cm^3$ Pyridin, 15 $cm^3$ Glycerin.

Am Schlusse der Arbeit wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Widerstandsfähigkeit des Blutfarbstoffes bedeutend größer ist, als gewöhnlich in der Literatur angegeben wird. An einigen Blutspuren älteren Ursprunges werden die Resultate der Untersuchung nachgeprüft.

A. Mayrhofer.

**Mikrochemische Beiträge.** Von C. Van Zijp. *Pharmaceut. Weekblad*, **67**, *189 (1930)*.

Der Verfasser beschreibt Reaktionen verschiedener Säuren und organischer Basen, die direkt ohne Herstellung löslicher Salze durchgeführt werden können.

Die Art der Doppelbrechung der Kristalle wird nur in jenen Fällungen berücksichtigt, bei denen die Feststellung derselben mit Sicherheit möglich ist. Nach Ansicht des Autors sind bei den von anderen Forschern (BEHRENS, WAGENAAR) angewendeten Bestimmungsmethoden die Vorbedingungen für eine einwandfreie Feststellung im Sinne kristallographischer Untersuchungen in vielen Fällen nicht gegeben und ist es dann zur Vermeidung von Unstimmigkeiten vorteilhafter, auf die Angabe dieses Merkmales zu verzichten. Es werden folgende Reaktionen beschrieben:

Acetylsalicylsäure (Aspirin). Die Kristalle zeigen in ihrer gewöhnlichen Lage gerade Auslöschung, in einer anderen Richtung löschen sie schief aus. Sie gehören also zum monoklinen System, die kristallographische Symmetrieebene steht senkrecht zur Längsrichtung und fällt mit der Richtung der kristallographischen b-Achse zusammen.

a) Werden einige Kristalle in Kupferacetatlösung eingetragen, so entstehen darauf blaue Kristalle, die bald größer werden und auch für sich im Gesichtsfelde entstehen. Bei Anwendung von $CuSO_4$ muß die freiwerdende Schwefelsäure durch Räuchern mit Ammoniak gebunden werden. Dieselben Kristalle und kugelförmige Gebilde entstehen beim Eintragen von Ca-acetylsalicylat in Cu-acetatlösung. Bei umgekehrter Reihenfolge entstehen mehr kugelförmige Gebilde, ebenso beim Versetzen von Aspirinsublimaten mit Kupferacetatlösung.

b) Zusammenbringen von einigen Kriställchen Aspirin mit einigen Körnchen Bleiacetat in einem Tröpfchen Wasser zeigt keine Veränderung. Ebenso verhält sich Bleikarbonat und Ca-acetylsalicylat gegenüber Bleiacetat.

c) Werden in ein Tröpfchen Wasser ein Körnchen $AgNO_3$ und an eine andere Stelle einige Kriställchen der Substanz gebracht, so bilden sich in der Nähe des Tropfenrandes sehr feine, lange, häufig stark gebogene Nadeln. Die Reaktion gelingt auch mit Aspirinsublimaten.

d) Mit Natriumuranat entsteht keine Reaktion (siehe Salicylsäure).

e) Brom gibt keinen Niederschlag.

Salicylsäure. Schmale Prismen mit schiefer Auslöschung (Auslöschungswinkel 45°). Bei 90 bis 100° Sublimation von kurzen und langen Prismen.

a) Mit Kupferacetat negatives Resultat.

b) Werden in ein Tröpfchen Wasser einige Kriställchen der Substanz gebracht und dann von der anderen Seite ein Körnchen Bleiacetat zugefügt, so bilden sich an den Salicylsäurekristallen zuerst lange Nadeln, die sich zu Prismen verbreitern. Die Kristalle sind gerade auslöschend. Auch mit Bleikarbonat in Wasser entstehen nach Zusatz von Salicylsäure Nadeln und Prismen. Die Reaktion gelingt auch mit Sublimaten. Gegenwart von Aspirin ist dabei von wenig Einfluß.

c) Bringt man einige Kriställchen in einem Tropfen Wasser in der gleichen Art mit $AgNO_3$ zusammen, so werden sie körnelig und weiß.

d) Salicylsäurekristalle in eine wässerige Suspension von Natriumuranat gebracht, bedecken sich mit verschiedenartigen Blättchen und orange gefärbten Prismen, die auch einzeln im Reaktionstropfen zu finden sind. Besonders stärkere sind dichroitisch (farblos-orange). Die Reaktion gelingt auch mit Salicylsäure-

sublimaten. Natriumsalicylat gibt die Reaktion nach Zusatz von Uranylnitrat. Dabei entstehen gedrungene Sterne.

e) Durch Mischen von Salicylsäure mit wenig $MnSO_4$ in einem Tröpfchen Wasser und sehr kurzes Räuchern mit $NH_3$ erhält man am Tropfenrand mitunter sehr lang werdende Nadeln. Die Reaktion ist auch für Sublimate verwendbar. Über Na-salicylat siehe Pharm. Weekblad 1921, S. 698.

f) Salicylsäure eingetragen in einen Tropfen Wasser und mit Brom geräuchert, gibt zuerst einen körnigen Niederschlag, bald entstehen Nadeln, häufig sternförmig angeordnet. Auch die Anwesenheit von viel Essigsäure verhindert die Reaktion mit Brom nicht, die Nadeln werden in essigsaurer Lösung in der Regel länger.

Phenylchinolincarbonsäure (Atophan) sublimiert in geringerer Menge bei 190° und gibt folgende Reaktionen:

a) Jodwasserstoffsäure (1,70 nach ZEISEL), freies Jod enthaltend, gibt mit Atophan gelbbraune Tröpfchen, darauf entstehen langsam starke, braune Nadeln, häufig gebogen oder verästelt. Die Reaktion ist auch für geringe Sublimate wertvoll.

b) Mit 10%iger Jodjodkalilösung ($J_2$ und KJ je 1,0 + $H_2O$ 9,0) entstehen am Rand des Tropfens blauschwarze, sich zu Sternen vereinigende Nadeln. Auch für geringe Sublimate ist die Reaktion brauchbar. Beim Eintrocknen und nachfolgenden Aufnehmen mit Wasser bleiben die Kristalle unverändert.

c) Beim Zusammenbringen von Atophan mit wenig $HNO_3$ (50%ig) und Umrühren mit der Nadel entstehen langgestreckte Kristalle und sternförmige Aggregate.

Benzoesäure: Wässerige Kupferacetatlösung auf ein Kriställchen Benzoesäure gebracht, erzeugt darauf sternförmig angeordnete, breite Prismen mit schiefer Endfläche. Bei Verwendung von Sublimaten wird auf ein Deckglas ein Tröpfchen der Kupferacetatlösung gebracht und dieses ohne Andrücken auf den Beschlag aufgelegt. Diese Kristalle hellen zwischen gekreuzten Nikols infolge starker Doppelbrechung kräftig auf, während dies bei Benzoesäure nicht der Fall ist. Natriumbezoat gibt mit Kupferacetat keine brauchbare Reaktion.

Reaktion mit Barytwasser negativ (siehe Zimtsäure).

Zimtsäure.

a) Zimtsäurekristalle in einen wässerigen Lösungstropfen von Kadmiumacetat gebracht, bilden lange, sich verbreiternde Nadeln. Gut brauchbar ist die Reaktion bei schwachen Sublimaten, wenn in der gleichen Art wie bei Benzoesäure der Nachweis mit Kupferacetat durchgeführt wird. Es bilden sich an verschiedenen Punkten Nadeln und sternförmige Aggregate. Die Nadeln sind gerade auslöschend.

b) Bedeckt man ein Zimtsäuresublimat mit einem mit einem Tröpfchen Barytwasser beschickten Deckgläschen, so bilden sich gebogene, drahtförmige Kristalle, bei längerer Einwirkung entstehen gerade auslöschende, schief abgeschrägte, in eine Pyramide endigende Prismen.

Anissäure. Sublimiert bei 100 bis 110° in kurzen, stark doppelbrechenden Nadeln. Durch Erwärmen mit Wasser bilden sich lange, schmale Prismen, die teils gerade, teils schief auslöschen, also monoklin sind.

a) Das Sublimat gibt nach Bedecken mit einem mit Barytwasser beschickten Deckgläschen unregelmäßig begrenzte, plattenförmige, zum Teil gebogene Kristalle.

b) Besser gelingt die Reaktion mit $Sr(OH_2)$-Lösung. Es entstehen breite, in eine Pyramide endigende Prismen mit gerader Auslöschung.

c) Silberacetat erzeugt gerade auslöschende, zu Sternen und Zwillingen vereinigte Prismen. Feine Nadeln sind häufig gebogen.

Fumarsäure. Sublimationstemperatur 120 bis 130°.

a) Fumarsäure mit Na-uranat gibt sechsseitige Blättchen und Rauten.

b) Mit Barytwasser und Fumarsäure entstehen stark doppelbrechende Rauten mit spitzem Winkel = 71° und schief abgeschrägte Prismen, die beide schief auslöschen. Die Reaktion ist auch für schwache Sublimate zu verwenden. Rauten und wetzsteinförmige, häufig zu Rosetten gruppierte Kristallaggregate entstehen beim Zusammenbringen von Fumarsäurelösung mit $BaCO_3$.

c) Bleiacetat gibt ebenfalls brauchbare Reaktionen.

d) Kupferacetat und Fumarsäurelösung geben kurze, auch zu sternförmigen Gebilden vereinigte Nadeln.

Maleinsäure. Maleinsäure gibt mit einer geringen Menge Silbernitratlösung zu Sternen und x-förmigen Zwillingen vereinigte Prismen mit gerader und schiefer Auslöschung (monoklin). Die Reaktion ist nicht empfindlich, daher für Sublimate nicht gut brauchbar.

Saccharin. Sublimationstemperatur 130° und höher.

a) Die Beschläge sind zuerst tröpfchenförmig, daraus entstehen rasch Kristalle. Bringt man in ein Tröpfchen Wasser wenig Saccharin und einige Körnchen $HgCl_2$, so bilden sich nach dem Umrühren breite, schief abgeschrägte Prismen. Die Reaktion ist etwas träge und muß durch Kratzen beschleunigt werden. Es entstehen dabei trapezförmige Kristalle mit Neigung zur Bildung von Zwillingen und sternförmigen Kristallaggregaten. Dieselben zeigen gerade Auslöschung. Auch für Sublimate kann die Reaktion verwendet werden.

b) Aus einer wässerigen Saccharinlösung fällt Kadmiumacetat, in fester Form zugefügt, sechsseitige Prismen mit schiefer Auslöschung. Kratzen zwecks Niederschlagsbildung ist angezeigt.

c) Saccharin mit wenig 10%iger Jodjodkalilösung zusammengebracht, bildet allmählich am Rande des Tropfens braune, dichroitische, häufig gebogene Nadeln, die sich astförmig aneinanderlagern und zu prismatischen Kriställchen anwachsen. Die Nadeln zeigen schiefe Auslöschung. Die Reaktion auf Sublimate angewendet, verläuft ebenso.

Cantharidin. Cantharidin wird durch konz. $H_2SO_4$ gelöst, daraus durch Wasserzusatz kristallinisch abgeschieden. In 10%iger NaOH-Lösung ist es langsam, in Ammoniak dagegen rasch löslich. Barytwasser fällt aus wässeriger Cantharidinlösung kleine Nädelchen. Kalkwasser bewirkt keine Fällung.

a) Bringt man dagegen auf ein schwaches Sublimat ein mit einem Tröpfchen Kalkwasser beschicktes Deckgläschen, ohne dabei anzudrücken, so strahlen von verschiedenen Punkten der Cantharidinkristalle lange, dünne Nadeln aus. Sie bilden Garben sowie Sterne und zeigen verschiedene Länge und Dicke. Ähnliche

Nadeln und Kristallaggregate erhält man auch bei der Einwirkung von Ca-acetat auf Na-cantharidinat.

b) Wird wässerige Sr-acetatlösung mit einem Tröpfchen Wasser und darinnen aufgelöstem Na-cantharidinat zusammengebracht, so bilden sich rechteckige Kriställchen. Ähnlich verläuft die Reaktion beim Zusammenbringen eines Sublimates von Cantharidin mit einem auf einem Deckglase in der früher geschilderten Weise angebrachten Tröpfchen $Sr(OH)_2$-Lösung. Die Reaktion ist weniger empfindlich als die mit Kalkwasser.

Um diese Reaktionen mit Sublimaten aus Pulvern von Cantharidin enthaltenden Käfern durchführen zu können, wird in folgender Weise vorgegangen: Das Pulver wird mit 25%iger Phosphorsäure auf einem Objektträger befeuchtet, im Exsikkator getrocknet und dann bei 110° der Mikrosublimation unterworfen. Das zum Auffangen des Sublimates bestimmte Objektglas wird mit einem Tropfen Wasser gekühlt. Das Sublimat wird hierauf auf dem schräg gehaltenen Objektträger mit einigen Tropfen Petroläther zur Entfernung der Fetttröpfchen gewaschen.

Guanin.

a) Durch Zusammenbringen von Guanin mit einem Tropfen Barytwasser entstehen Nadeln, die sich strahlenförmig anordnen. Dieselben sind stark doppelbrechend, gerade auslöschend (Harnsäure + Barytwasser negativ).

b) Mit wenig Jodsäurelösung entstehen sehr feine, öfters stark gebogene Nadeln. Harnsäure + Jodsäurelösung gibt infolge Reduktion kleine, rautenförmige Jodkristalle.

c) Mit Pikrinsäure entstehen nach kurzer Zeit orangegelbe, auch zu Sternen angelagerte Nadeln mit schiefer Auslöschung.

Borsäure.

a) Kongopapier mit wässeriger Borsäurelösung befeuchtet, wird beim Trocknen über kochendem Wasserbad blau (Bildung von Metaborsäure bei ± 100°).

b) Sublimationstemperatur ± 100°. Das Sublimat ist körnelig, durch Umkristallisieren aus Wasser entstehen Prismen und Sechsecke mit gerader und schiefer Auslöschung. Bei konoskopischer Betrachtung kann das Achsenbild (schwarzes Kreuz) beobachtet werden. Die farbigen Ringe desselben treten in dickeren Präparaten (Borsäurekristalle des Handels) deutlicher hervor.

c) Bringt man Borsäurekriställchen in Kaliumchromatlösung, so bilden sich linsenförmige Kristalle mit starker Doppelbrechung und Auslöschung in der Längsrichtung.

d) Mit Berberin entstehen in dem wässerigen Lösungstropfen auf den eingetragenen Borsäurekriställchen und in der Umgebung derselben gelb gefärbte, stark doppelbrechende, gerade auslöschende Prismen, zu Garben und Sternen vereinigt, häufig sind diese auch etwas gebogen.

Jodsäure als Reagens. Jodsäure kann zum Nachweis von $NH_3$, Ca und Ba, bei gleichzeitigem Zusatz von Stärkekörnchen auch zum Nachweis von Bromiden, Jodiden, Morphiumsalzen, Pyramidon, Ferrosalzen, Antimonkaliumtartrat usw. verwendet werden. In Lösungen von Kaliumalaun und in Gemischen von Kalium- und Calciumsalzen, in welchem Falle die Raktion mit Platinchlorid

sehr träge verläuft, kann Jodsäure auch zum Nachweis des Kaliums angewendet werden. Es entstehen allmählich sechseckige Prismen mit schiefer Endfläche von starker Doppelbrechung und schiefer Auslöschung.

Gut eignet sich Jodsäure auch zum Nachweis von Codein und Codeinsalzen, wenn man Codeinhydrochlorid oder Codein in eine Jodsäurelösung bringt. Es entstehen sich häufig stark verbreiternde Prismen mit schiefen Endflächen, schwacher Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Es folgen noch einige Literaturangaben über Anissäure, Fumarsäure, Maleinsäure usw.

A. Mayrhofer.

**Über eine neue Methode der kolorimetrischen Bestimmung von Blei.** Von A. D. Petrow. *Die Arbeiten des Leningrader Instituts der Gewerbehygiene und der Unfallverhütung (russ.), 3, Heft 4, 27—31 (1930).*

Es wurde die Klostermann'sche Methode *[Ztschr. f. angew. Chem., 39, 1172 (1926)]* zur kolorimetrischen Bestimmung von Blei in Form von $PbO_2$ unter Anwendung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan als Reagens untersucht.

Von den bekannten Oxydationsmitteln, die $Pb^{\cdot\cdot}$ in $PbO_2$ umwandeln, gibt nur Wasserstoffsuperoxyd allein keine Färbung mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan. Die Oxydation durch $H_2O_2$ ist aber nicht quantitativ. Bei qualitativer Verwendung erreicht die Erfassungsgrenze der Reaktion nur 0,1 *mg* Blei. Andere Oxydationsmittel müssen nach der Vollendung der Oxydation vom $PbO_2$-Niederschlag weggewaschen werden.

Zur Oxydation wird 12 bis 14% ammoniakalische Ammoniumpersulfatlösung angewandt. Nach 10 bis 15 Minuten wird $PbO_2$ mittels Gooch-Tiegel abfiltriert, sorgfältig gewaschen und auf dem Filter mit Tetramethyldiaminodiphenylmethanlösung behandelt ($^1/_2$ bis 1% Tetralösung in Mischung von Alkohol-Essigsäure = = 5 : 1). Es darf kein bedeutender Überschuß des Reagens vorliegen, sonst wird die Färbung nicht reinblau, sondern violett. Nach dem Waschen des Filters wird das Filtrat mit dem Waschwasser zusammen langsam unter beständigem Rühren mit Wasser verdünnt; die schnelle Zugabe von Wasser hat die Änderung des blauen Farbtons zu einem roten zur Folge.

Die Färbung ist nicht beständig. Als ein Vergleichsstandard kann eine alkalische Lackmustinktur dienen.

Die Beleganalysen zeigen, daß die Genauigkeit der Methode 0,05 bis 0,1 *mg* Pb bei Bestimmung von 1 bis 20 *mg* Blei, bezw. 0,01 bis 0,02 *mg* Pb bei Bestimmung von 0,05 bis 0,016 *mg* Blei beträgt.

Die Anwesenheit von Fe, Al und von selbst sehr geringen Mengen von Mn stören die Reaktion wesentlich, Cu stört nicht.

Die Reaktion kann auch als eine Tüpfelprobe auf Blei angewandt werden. Der $PbO_2$-Fleck wird auf Papier mit Wasser gründlich gewaschen und dann mit einem Tropfen von Tetramethyldiaminodiphenylmethanreagens behandelt. Ein momentanes Auftreten der blauen Färbung zeigt Blei an. Die Erscheinung der blauen Färbung nach einiger Zeit ist nicht beweisend. Die Empfindlichkeit 0,005 *mg* Pb.

Eugen Schilow.

**Mikrochemische Methoden zur Bestimmung des Bleistaubes in Industriewerken.** Von K. P. CHOCHRJAKOW. *Die Arbeiten des Leningrader Instituts für Gewerbehygiene und Unfallverhütung (russ.), 3, 4. Teil, 13—26 (1930).*

Zum mikrochemischen Nachweis von Blei in Staub wird die Bestimmung in Form von $PbJ_2$ oder $K_2CuPb[NO_2]_6$ empfohlen. Von den farbigen Reaktionen auf Blei hat der Verfasser diese mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan untersucht und zu einer Methode zum Nachweis unter Mikroskop ausgearbeitet.

Der zu untersuchende Staub wird auf einer Glasplatte mit Fixiermittel nach CARPINE fixiert. 1 bis 2 $cm^2$ davon werden auf dem Objektglas in Salpetersäure gelöst, $HNO_3$ durch Erwärmung verjagt, Pb mit $H_2O_2$ oder Ammoniumpersulfat oxydiert. Nach Filtrieren wird ein Tropfen der Lösung mit Hilfe einer Kapillarpipette auf ein Objektglas aufgetragen und unter einem Deckglas mit Tetramethyldiaminodiphenylmethanreagens behandelt. Bei Anwesenheit von Blei beobachtet man unter dem Mikroskop eine blaue Färbung. Die Bestimmung dauert 5 bis 10 Minuten.

Die Reaktion wird durch Eisen, Arsen, zum Teil auch durch Kupfer gestört. Zum Nachweis von Blei in Anwesenheit dieser Elemente wird die mikroskopische Bestimmung in Form von $PbJ_2$, $PbC_2O_4$ oder $K_2CuPb[NO_2]_6$ empfohlen.

Viele morphologische und chemische Analysen von Blei enthaltendem Staub von verschiedenen Industriewerken sind in der Arbeit in Tabellen zusammengestellt.

EUGEN SCHILOW.

**Über die Gegenwart von freiem Nikotin in der Luft der Fabrikräume und über die Vereinfachung der Methodik der Bestimmung desselben.** Von A. J. BURSTEIN. *Hygiene, Gefahrlosigkeit und Pathologie der Arbeit (russ.), 4, 40—49 (1930).* (Siehe *Mikrochemie* **9**, *S. 102.*)

Die Mikro KELLER-Methode zur Nikotinbestimmung läßt sich vereinfachen. Man kann nämlich das Nikotin, ohne dasselbe durch Phosphorwolframsäure zu fällen, unmittelbar nach der Entfernung von begleitenden Basen mit Äther-Petroläther-Mischung (1 : 1) extrahieren. Aus dem aliquoten Teil der Äther-Petroläther-Lösung wird Nikotin mit Alkali extrahiert und in Gegenwart von Natriumalizarinsulfonat titriert. Die Fehler sind nicht größer wie im früheren Verfahren.

Nephelometrische Methode, die auf der Bildung der Trübung bei Einwirkung von Phosphorwolframsäure begründet ist, gibt auch befriedigende Resultate: die Genauigkeit bis 0,1 *mg* Nikotin.

EUGEN SCHILOW.

**Über den Nachweis der Stickstoffoxyde in der Luft.** Von J. KORENMAN. *Hygiene, Gefahrlosigkeit und Pathologie der Arbeit (russ.), 4, 104—05 (1930).* (Laboratorium des Odessaer Arbeitsamtes.)

Das mit GRIESS Reaktiv (α Naphthylaminsulfanilsäure) imprägnierte Papier ist ein spezifisches Mittel zum Nachweis von Stickstoffoxyden in der Luft. Solches Reagenzpapier zeigt eine deutliche Rosafärbung bei Anwesenheit von 0,0001 bis 0,0002 *mg* Stickstoffoxyd in 1 Liter Luft.

EUGEN SCHILOW.

**Die Methodik der Bestimmung von Chlor in der Luft.** I. Mitteilung. Kolorimetrische Methoden. Von W. N. KOLITSCHEWA und R. TEISS. *Hygiene, Gefahrlosigkeit und Pathologie der Arbeit (russ.)*, **4**, *50—57 (1930)*. (Chemisches Laboratorium des Staatlichen Instituts für Arbeitsschutz.)

Die Verfasser haben zwei kolometrische Methoden zur Chlorbestimmung in der Luft untersucht: die o-Tolidinmethode und die neueste para-Aminodimethylanilinmethode von ALFTAN *[Finska Kemistamfundetes Medd.*, **36**, *109 (1927)]*. Die beiden Methoden wurden mit der nephelometrischen Methode verglichen, welche die genaueste der bisher bekannten Methoden ist.

Die o-Tolidinmethode nach PORTER *[Ind. & Engin. Chem.*, **18**, *730 (1926)]* ist für die Bestimmung weniger als 0,005 *mg* Cl in 1 Liter Luft nicht geeignet, weil keine Färbung bei so kleinen Konzentrationen entsteht. Die kleinste bestimmbare Chlormenge ist etwa 0,001 mg. — Bei nicht sehr kleinen Konzentrationen von Chlor gibt die Methode genaue Resultate. Ein Nachteil der Methode ist Unstabilität der Farbe, weshalb die Bestimmung sofort nach der Probeentnahme ausgeführt sein muß.

Die ALFTAN-Methode besteht im Kolometrieren der rot gefärbten Lösungen, die Chlor mit p-Aminodimethylanilin bildet. Als ein Vergleichsstandard dient saure Methylrotlösung. 1 $cm^3$ 0,00115%ige Methylrotlösung in 100 $cm^3$ angesäuertem Wasser ist 0,01 *mg* Cl in 100 $cm^3$ Lösung äquivalent.

Die ALFTAN'sche Methode gibt sehr gute Resultate für kleine Konzentrationen von Cl in der Lösung. Die Konzentrationen von 0,003 bis 0,015 *mg* Cl in 1 Liter Wasser sind zur Bestimmung besonders geeignet. Die Konzentrationen höher als 2 *mg* Cl in 1 Liter Lösung sind wegen der Entfärbung unzulässig. Licht zerstört auch langsam die Farbe. Die Bestimmung muß während der ersten Stunde nach der Aspiration ausgeführt werden.

Die kleinste, noch eben bestimmbare Chlormenge beträgt 0,007 bis 0,008 *mg* Cl (nach ALFTAN's Angabe — 0,01 *mg* Cl).

Die Reaktion von p-Aminodimethylanilin ist nicht spezifisch, da verschiedene Oxydationsmittel die ähnlichen Färbungen erzeugen.

Die verdünnten Reagenslösungen werden durch Luftsauerstoff langsam gefärbt. Die Lösung wird nach 6 bis 8 Tagen zur Chlorbestimmung unbrauchbar. Die konzentrierteren Lösungen, z. B. die Reagenslösung nach ALFTAN (0,4% Reagenslösung, die in 100 $cm^3$ 8 $cm^3$ konzentrierte Salzsäure enthält) sind haltbarer.

Zur Bestimmung muß man gekochtes Destillier- oder Brunnenwasser anwenden.

Die Genauigkeit der Methode ist ganz befriedigend. Die ALFTAN'sche Methode ist zur Bestimmung von Chlor in der Luft von Fabrikräumen (z. B. der Bleichereien) zu empfehlen.

EUGEN SCHILOW.

**Eine spezifische Reaktion auf Hg-Ion.** Von N. A. TANANAEW. *[Ukrain. Chem. Journ. (russ.)*, **5**, *63—65 (1930)]*. (Polyt. Inst. zu Kiew.)

Die Reaktion von Hg mit $NaNO_2$ gibt die Möglichkeit, Hg'-Ion in Anwesenheit aller anderen Kationen nachzuweisen. In Form einer Tüpfelprobe ist die Reaktion besonders bequem. Das Vorhandensein von Hg'-Ion wird auf Filtrier-

papier durch Bildung eines dunkelbraunen Fleckes bewiesen. Die Empfindlichkeit: 0,0002 *mg* in 0,002 $cm^3$ Lösung. Bei Anwesenheit von gefärbten Kationen muß man den Fleck mit Wasser waschen; die Empfindlichkeit der Reaktion leidet dabei wesentlich. Das Fixieren von Hg auf Filtrierpapier in Form von $Hg_2Cl_2$ oder $Hg_2SO_4$, besonders in Anwesenheit von $Ag^{\cdot}$ oder $Pb^{\cdot\cdot}$, ist unzulässig, da die Reaktion sehr wenig empfindlich wird.

EUGEN SCHILOW.

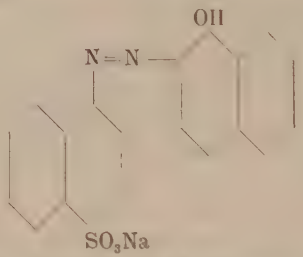
**Die Leuchtreaktion auf Zinn.** Von FR. L. HAHN. *Ztschr. analyt. Chem.*, 82, *113 (1930).* (Frankfurt am Main, Chem. Inst. der Univ.)

Verfasser bemerkt zur Mitteilung von H. MEISSNER (referiert in Mikrochemie, 8, 377, 1930), daß ein blauer Leuchtsaum stets an der gekühlten Glaswand erscheint, wenn in einer Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme Sn und HCl gemeinsam eingeführt werden oder wenn sie in der Flamme zusammentreffen. Die von MEISSNER angeführten Versuche beweisen nicht die Bildung von Zinnwasserstoff auf anderen als den bisher bekannten Wegen. Wohl eignet sich die Leuchtreaktion sehr gut, um die Bildung von Zinnwasserstoff nach PANETH nachzuweisen. Der auf $SnH_4$ zu prüfende $H_2$ wird entzündet und in die Flamme ein wassergekühltes und außen mit konz. HCl befeuchtetes Reagensglas eingeführt: man erhält einen blau leuchtenden Grenzsaum. Es sind so Bruchteile von 1 $\gamma$ Sn nachweisbar.

REIF.

**Über zwei empfindliche Farbnachweise für Kobalt.** Von EDWIN EEGRIWE. *Ztschr. analyt. Chem.*, 82, *150 (1930).* (Riga, Analytisches Laboratorium der Univ.)

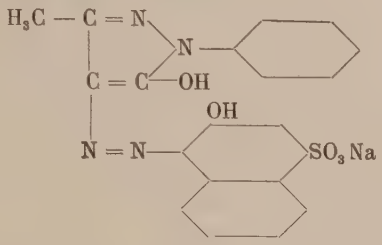
1. Nachweis mittels Eriochromblauschwarz B (G). Prinzip: Die wässerige Farbstofflösung ist rötlichviolett gefärbt und wird durch Zusatz von Nitrit und Essigsäure bräunlichgelb, bezw. orangefarbig. Ist aber Kobalt zugegen, so entsteht eine Violettfärbung.




Ausführung: Ein Tropfen der neutralen Probelösung wird mit 5 bis 10 Tropfen Farbstofflösung (0·01 g Farbstoff in 50 $cm^3$ $H_2O$), dann mit einem Tropfen Nitritlösung (3·5 g $NaNO_2$ in 100 $cm^3$ $H_2O$) versetzt und mit 0·5 n-Essigsäure angesäuert. 0·001 mg Kobalt gibt eine Hellviolettfärbung, es gelingt noch, 0·003 mg Co in 1 $cm^3$ durch die entstehende Violettorangefärbung nachzuweisen. In Gegenwart von Ni wird das Eintreten der Reaktion etwas verzögert. Eine ähnliche Violettfärbung wie Co zeigen auch Cu, V und W.

2. Nachweis mittels Eriochromrot B (G).

Prinzip: Die wässerige Farbstofflösung ist rötlichgelb und wird beim Behandeln mit Nitrit und Essigsäure hellgelb. Bei Gegenwart von Kobalt tritt eine Orangefärbung auf. Ausführung erfolgt nach dem obigen Nachweis. 0·001 mg Co ist durch die Orangefärbung deutlich zu erkennen, mittels einer Vergleichslösung läßt sich noch 0·0001 mg Co nachweisen. Chromisalze und Vanadate geben mit dem Reagens eine vorübergehende Orangefärbung.



Beide Reagentien sind zum Nachweis von Co nach erfolgter Abtrennung des Ni geeignet. Diese Trennung gelingt sehr gut nach Ed. Donath (Ztschr. analyt. Chem., **40**, 140 [1901]) mit Glyzerin und Natronlauge, wodurch Co in Lösung gehalten wird, während Ni ausfällt. Ein Tropfen der Probelösung wird mit 1 $cm^3$ einer Lösung von 5 n-NaOH mit einem Glyzeringehalt von 10 Volumsprozent versetzt, aufgekocht, gekühlt und filtriert. Das Filtrat wird mit konz. HCl angesäuert, mit $NaHCO_3$ abgestumpft und mit 5 bis 10 Tropfen Farbstofflösung, dann mit Nitritlösung behandelt und mit 0·5 n Essigsäure angesäuert. 0·0003 mg Co zeigen nach Abtrennung der 18.000fachen Menge an Ni noch Orangegelbfärbung.

Reif.

**Maßanalytische Bestimmung von Baryum durch direkte Titration mit Kaliumchromatlösung.** Von S. Balachowski. *Ztschr. analyt. Chem.*, 82, *206 (1930)*. (Institut f. experiment. u. klin. Blutforschung und Transfusion, Moskau.)

Prinzip: $BaCl_2$ setzt sich mit $K_2CrO_4$ zu unlöslichem $BaCrO_4$ um. Sobald die Fällung beendet ist, bewirkt der nächste Tropfen der überschüssigen Chromatlösung den Farbenumschlag des zugesetzten Indikators (Bromthymolblau oder Phenolrot). Das $K_2CrO_4$ ist nämlich als Salz einer starken Base mit einer schwachen Säure hydrolytisch gespalten und demnach von schwach alkalischer Reaktion.

Ausführung: 1 bis 2 $cm^3$ Probelösung werden mit Indikatorlösung und aus einer Mikrobürette (mit einem Dreiweghahn, der das Meßrohr mit dem Füllrohr verbindet) tropfenweise mit 0·1, 0·01, 0·04 oder 0·008 n-$K_2CrO_4$-Lösung versetzt. Als Titriergefäße verwendet man kleine Küvetten aus Porzellan. Vor dem Ende der Titration ist die gelöste Kohlensäure durch Erhitzen zu entfernen. Größere Mengen Alkohol und Neutralsalze bedingen höhere Werte.

Reif.

**Kalibestimmungen in sehr verdünnten Lösungen sowie in Bodensäften.** Von Margarete Wrangel (Fürstin Andronikow). *Ztschr. analyt. Chem.*, 82, *224 (1930)*. (Aus dem Pflanzenernährungsinstitut Hohenheim.)

Prinzip: Fällung des K als Kobaltikaliumnitrit und kolorimetrische Bestimmung der $HNO_2$ mittels Indolschwefelsäure.

Ausführung: 20 $cm^3$ des Bodenauszuges oder Preßsaftes werden in der Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und etwaige Ammonsalze durch leichtes Erhitzen über freier Flamme vertrieben. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in genau 2 $cm^3$ 3%iger Essigsäure gelöst, davon 1 $cm^3$ in ein Zentrifugengläschen pipettiert. Dann wird 1 $cm^3$ des Kobaltinatriumnitritreagens nach KRAMER und TISDALL (Americ. Journ. Biol. Chem., **46**, 339 [1921]) zugefügt und das Reaktionsgemisch mindestens drei Stunden stehengelassen. Nachher wird 20 Minuten zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit durch einen Stechheber abgehebert und nach Zugabe von 2 $cm^3$ $H_2O$ neuerlich zentrifugiert und dieses Auswaschen zweimal wiederholt, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlag klar ist. Schließlich wird der Niederschlag unter schwachem Erwärmen in 5 $cm^3$ 0·1 n-NaOH gelöst, die Lösung in einen 100 $cm^3$-Meßzylinder übergespült, auf 98 $cm^3$ aufgefüllt, 1 $cm^3$ Indollösung (0·15 g Indol in 10 $cm^3$ Alkohol gelöst und auf 100 $cm^3$ aufgefüllt) und 1 $cm^3$ $H_2SO_4$ (1 : 1) zugesetzt. Nach 5 bis 10 Minuten ist das Farbmaximum erreicht. Als Vergleichslösung dient eine $NaNO_2$-Lösung, von der 1 $cm^3$ 0·005 mg $K_2O$ entspricht. Bereitung der Standardlösung durch Umsetzung von 0·4902 g $AgNO_2$ mit NaCl, Auffüllen auf ein Liter und Verdünnen 1 : 10. Bei der Bestimmung kleinster Kalimengen ist der sogenannte Glasfehler zu beachten, das ist die aus den Glasgefäßen herausgelöste Kalimenge. Deswegen dürfen die Probelösungen nur in Jenaer Glasgefäßen aufbewahrt werden, welche kein Kali abgeben. Mittels dieser Methode lassen sich noch bequem 0·02 bis 0·06 mg $K_2O$ mit einem Fehler von höchstens 0·2% bestimmen. Bei zu großen Kalimengen macht die rein karminrote Färbung einer mehr braunroten Platz. Bei sehr geringen Mengen (bis 0·005 mg) ist die Genauigkeit nicht so groß.

REIF.

**Untersuchung von Wismut auf Tellur.** Von H. TÖPELMANN. *Ztschr. analyt. Chem.*, **82**, *284 (1930)*. (Chem. Abteilung des Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Leipzig.)

1. Tellurgehalt über 0·001%.

Prinzip: Macht man photographische Spektralaufnahmen von Proben eines Metalls $M_1$, die wechselnde Mengen eines zweiten Metalls $M_2$ enthalten, so findet man bei gleichen Aufnahmebedingungen, daß die Schwärzung der Linien des Metalls $M_2$ symbat mit dem Gehalt dieses Metalls im Grundmetall $M_1$ steigt und fällt. Im vorliegenden Falle wendet Verfasser eine Vergleichsmethode an, wobei bei der Aufnahme im Spektrographen von ZEISS mittels einer geeigneten Blende mehrere direkt anschließende Spektren erhalten werden. Nach Fertigstellen der Aufnahme ist durch Betrachten mit der Lupe zu ersehen, welcher Vergleichsaufnahme die unbekannte Probe in der Intensität der Tellurlinien gleich ist oder zwischen welchen Werten der unbekannte Tellurgehalt liegt.

2. Tellurgehalt 0·001% oder weniger.

Der chemische Nachweis von geringen Mengen Te kann nach BONZ und SOHN (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., **43**, 197 [1905]) mit einer konzentrierten salzsauren Lösung von $SnCl_2$ durch die entstehende grünlichschwarze bis schwarze

Färbung erfolgen. In Gegenwart von Bi ist die Erfassungsgrenze für Te in einem Volumen von 15 $cm^3$ etwa 2 $\mu g$. Störend wirkt die $HNO_3$ durch Bildung gelbbrauner Stickoxyde, die leicht Te vortäuschen können. Daher entfernt man sie durch Eindampfen. Zu bemerken ist noch, daß arsenhaltiges Bi eine dunkelbraune Färbung gibt (BETTENDORFF'sche Reaktion). Die Reaktion von P. FALCIOLA (Annali Chim. Appl., **17**, 359 [1927]) auf Te mit Thioharnstoff, der eine Gelbfärbung erzeugt, ist nicht genügend spezifisch, weil auch Bi und Sb eine schwache Gelbfärbung ergeben. Die Erfassungsgrenze ist 0·1 $\mu g$ Te in einem Volumen von 10 $cm^3$. Einerseits ist also der spektralanalytische Nachweis wirklich ideal spezifisch und sicher, anderseits haben die chemischen Nachweise die größere Empfindlichkeit. Verfasser verknüpft nun die beiden Nachweismethoden, indem er auf chemischem Weg das Te anreichert und durch eine Spektralaufnahme des Konzentrats das Te nachweist. Ausführung: Das zu prüfende Bi wird in $HNO_3$ gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft und mit $H_2SO_4$ abgeraucht. Der Rückstand wird in konz. HCl gelöst, dazu Arsenitlösung (entsprechend 1 mg As) sowie 5 $cm^3$ $SnCl_2$-Lösung (10%ig in HCl von D = 1·13) zugegeben. Das ausfallende As reißt das Te mit, es setzt sich über Nacht ein braunschwarzer Niederschlag von tellurhaltigem As ab. Die Lösung wird mit einer Eintauchnutsche nach G. F. HÜTTIG (Schott & Gen., Jena) abgesaugt, mit 1%iger $SnCl_2$-Lösung und mit $H_2O$ nachgespült. Der Niederschlag wird in konz. $HNO_3$ gelöst, eingedampft und mit konz. HCl in das Kohlenäpfchen der Elektrode übergeführt. Die Kohleelektroden eignen sich viel besser als Metallelektroden. Es ist so möglich, noch 5 $\mu g$ Te in 1 bis 10 g Bi durch Feststellung der Spektrallinie 2385·8 nachzuweisen. In 10 g Bi wurden noch 0·00005% Te sicher gefunden. REIF.

**Beiträge zur kolorimetrischen Mikrobestimmung. Bestimmung von Wismut, Aluminium und Zink.** Von M. TEITELBAUM. *Ztschr. analyt. Chem.*, **82**, *365 (1930).* (Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium Fresenius in Wiesbaden.)

Prinzip: Verfasser benützt die reduzierende Wirkung von Pyrogallol und o-Oxychinolin auf Phosphormolybdän-Wolframsäure (Reagens von FOLIN-DENIS) und die dabei entstehende Blaufärbung zur kolorimetrischen Bestimmung von Wismut, Aluminium und Zink.

Herstellung der Reagenslösung: (O. FOLIN und W. DENIS: *Journ. Biol. Chem.*, **12**, *239 [1912]),* 4 g Phosphormolybdänsäure und 20 g Natriumwolframat werden mit 10 $cm^3$ 85%iger Phosphorsäure (D = 1,7) und 150 $cm^3$ Wasser am Rückflußkühler zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man auf 200 $cm^3$ und filtriert eventuell.

1. Bestimmung von Bi:

Das von F. FEIGL und H. ORDELT *(Ztschr. analyt. Chem.*, **65**, *448 [1924])* als Fällungsreagens für Bi eingeführte Pyrogallol wurde bereits von R. STREBINGER und E. FLASCHNER *(Mikrochemie*, **5**, *12 [1927])* zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Bi verwendet. Auch das von R. BERG und FR. L. HAHN benützte o-Oxychinolin ist ebenfalls als Fällungsreagens für Bi angewendet worden. (R. BERG: *Ztschr. analyt. Chem.*, **72**, *177 [1927]).*

a) Bi-Pyrogallat.

Arbeitsvorschrift: Die Probelösung wird in ein Schleudergläschen eingefüllt und mit etwa 3 bis 4 mg festem Pyrogallol oder zwei bis drei Tropfen einer frischbereiteten 4%igen Pyrogallollösung versetzt. Man erhitzt über einem Sparflämmchen und stumpft die freie Säure mit etwa 0,33 n-$NH_3$ tropfenweise bis zum Auftreten einer Trübung ab. Nun erhitzt man bis zum beginnenden Sieden, gibt ein bis zwei Tropfen Thymolblau oder Tropäolin zu und $NH_3$ bis zum deutlichen Umschlag. Das Röhrchen wird für zehn Minuten in ein siedendes Wasserbad gehängt, wobei sich der Niederschlag deutlich absetzt. Nach dem Abkühlen füllt man auf etwa 5 $cm^3$ auf und zentrifugiert zehn Minuten (Tourenzahl 2500). Das „Kriechen" des Niederschlages kann durch einige Tröpfchen Alkohol vermieden werden. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert und der Rückstand mit 5 $cm^3$ $H_2O$ nochmals zentrifugiert. Der Niederschlag wird in 1 $cm^3$ 4 n-HCl gelöst, mit 15 $cm^3$ $H_2O$ in ein Kölbchen gespült, 0,5 bis 1 $cm^3$ Reagens und 6 $cm^3$ kaltgesättigte Sodalösung zugefügt, worauf eine Blaufärbung eintritt. Man verdünnt noch auf 30 $cm^3$ und kolorimetriert nach 25 Minuten gegen eine in gleicher Weise hergestellter Standardlösung. (Kolorimeter nach Wolff.) Es gelingt noch 0,028 mg $cm^3$ Bi zu bestimmen. Auch in Gegenwart von Zn, Cd und Pb kann diese Methode durchgeführt werden.

b) Bi-Oxychinolat.

Arbeitsvorschrift: Die Probelösung wird im Schleuderröhrchen mit zwei Tropfen 0,5%iger Natriumtartratlösung, zwei Tropfen Phenolphthalein und mit 0,33 n-$NH_3$ bis zur Rötung versetzt, die mit einem Tropfen 3%iger Essigsäure zum Verschwinden gebracht wird. Die Lösung wird auf 70° erwärmt, mit vier Tropfen einer 0,5%igen Oxychinolinazetatlösung versetzt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die freie Säure mit 0,2 bis 0,3 $cm^3$ gesättigter Natriumazetatlösung abgestumpft. Dann wird zehn Minuten erhitzt und wie oben weiterverfahren. Der Niederschlag wird in 0,5 $cm^3$ 2 n-HCl gelöst, mit Folin-Reagens versetzt und kolorimetriert. Wismutmengen bis 0,006 mg/$cm^3$ können so noch bestimmt werden.

2. Bestimmung von Al (als Oxychinolat):

Arbeitsvorschrift: Die schwach saure Lösung wird mit 0,3 bis 0,5 $cm^3$ gesättigter Natriumazetatlösung und mit drei bis vier Tropfen 0,5%iger Oxychinolinazetatlösung versetzt. Die Röhrchen werden im Wasserbad erhitzt, die weitere Behandlung erfolgt wie oben. (Der Niederschlag wird aber am besten in alkoholischer HCl [1 : 1] gelöst.) Bis 0,002 mg $cm^3$ Al können noch bestimmt werden.

3. Bestimmung von Zn (als Oxychinolat):

Arbeitsvorschrift: Die gegen Methylorange neutrale Lösung wird mit drei bis vier Tropfen der 0,5%igen Oxychinolinazetatlösung versetzt, erwärmt, die Säure mit 0,3 $cm^3$ gesättigter Natriumazetatlösung abgestumpft, dann aufgekocht und wie oben weiterbehandelt. Die Grenze der Bestimmung liegt bei 0,008 mg/$cm^3$ Zn.

Reif.

**Über den Nachweis und die Bestimmung von Nickel neben viel Kobalt mit Dimethylglyoxim.** Von F. Feigl und H. J. Kapulitzas. *Ztschr. analyt. Chem.*, **82**, *417 (1930)*. (Aus dem II. Chem. Inst., Univ. Wien.)

Prinzip: Co und Ni werden mit KCN in die komplexen Zyanide übergeführt,

das komplexe Nickelzyanid wird durch Umsetzung mit Formaldehyd zerlegt und dann mit Dimethylglyoxim nachgewiesen.

1. Den mikrochemischen Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen haben die Verfasser bereits mitgeteilt. *(Mikrochemie, Emich-Festschrift 1930, S. 139.)*

2. Der Nachweis von kleinen Mengen Ni neben viel Co und Fe wird analog durchgeführt.

3. Die quantitative Bestimmung beruht auf derselben Grundlage wie der qualitative Nachweis.

Ausführung: Die Probelösung wird mit einer gesättigten KCN-Lösung versetzt, bis der zunächst entstehende Niederschlag wieder in Lösung geht. Dann wird zur Überführung des gebildeten Kobaltozyankalium in Kobaltizyankalium 3%iges $H_2O_2$ zugefügt und erwärmt. Die Lösung muß nachher honiggelb erscheinen. Der Überschuß an $H_2O_2$ wird durch Eindampfen bis auf ein Viertel des Volumens entfernt. (Ein etwaiger Niederschlag, der durch Zusatz von KCN nicht in Lösung geht, ist abzufiltrieren.) Das klare Filtrat (auf 200 $cm^3$ verdünnt) wird mit überschüssigem, festem Dimethylglyoxim versetzt und zur warmen Lösung unter Umrühren Formaldehyd gegeben, bis sie danach riecht. Nach längerem Stehen wird der Niederschlag, der noch festes Dimethylglyoxim enthält, filtriert, der Rückstand in verdünntem HCl gelöst und das Ni wie gewöhnlich mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung gefällt. Die erhaltenen Werte stimmen vorzüglich überein.

Bei diesem Trennungsverfahren lassen sich die chemischen Umsetzungen in folgende Gleichungen zusammenfassen:

| | |
|---|---|
| $NiCl_2 + 4\,KCN = 2\,KCl + K_2\,[Ni(CN)_4]$ . . . . . | Kaliumnickelzyanid |
| $CoCl_2 + 6\,KCN = 2\,KCl + K_4\,[Co(CN)_6]$ . . . . . | Kaliumkobaltozyanid |
| $2\,K_4\,[Co(CN)_6] + H_2O_2 = 2\,KOH + 2\,K_3\,[Co(CN)_6]$ . | Kaliumkobaltizyanid |
| $K_2\,[Ni(CN)_4] + 2\,HCOH = Ni(CN)_2 + 2\,CH_2CNOK$ . | Kaliumsalz des Glykolsäurenitrils |
| $Ni(CN)_2 + 2\,C_4H_8N_2O_2 = 2\,HCN + NiC_8H_{14}N_4O_4$ . . | Nickeldimethylglyoxim |

Auch wenig Ni neben viel Co und Fe läßt sich nach dieser Methode bestimmen.

4. Die Darstellung von absolut nickelfreien Kobaltsalzen erfolgt nach einer präparativen Vorschrift, fußend auf der obigen analytischen Trennung. Wegen der näheren Ausführung sei auf das Original und zugleich auf das kürzlich erschienene ausgezeichnete Werk von F. Feigl: „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" ausdrücklich hingewiesen. Reif.

**Der quantitative spektralanalytische Nachweis von Strontium in Calcium.** Von K. Ruthardt. *Ztschr. anorg. Chem.*, **195**, *15 (1930).* (Physik. Inst. d. Universität München.)

Der Nachweis von Sr in Ca-Salzen läßt sich mittels der chemischen Analyse bei sehr geringen Mengen nicht einmal qualitativ führen, während mit Hilfe der Spektralanalyse auch quantitative Ergebnisse erzielt werden. Man verwendet das Funkenspektrum der Salzlösungen und arbeitet mit einer Flüssigkeitselektrode nach Gerlach und Schweitzer mit reinem Gold als Gegenelektrode. Die Aufnahmen erfolgen mit einem Glasspektrographen von Fuess, die Photometrierung mit einem registrierenden, lichtelektrischen Photometer. Die Analyse wird mit der

Vergleichsmethode ausgeführt. Mit reinsten $Ca(NO_3)_2$-Lösungen werden 15%ige Eichflüssigkeiten mit 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 Atomprozent Sr hergestellt und deren Spektrogramme photometriert. Als Maß wird die Höhe der photometrischen Schwärzungskurve genommen. Aus der Beziehung von Atomkonzentration Sr: Ca zur Linienschwärzung Sr: Ca läßt sich der Sr-Gehalt von $Ca(NO_3)_2$-Lösungen bestimmen. Ein Sr-Gehalt von 0.0144 Atomprozent ist noch aufzufinden. Die spektralanalytische Methode ermöglicht auch die schnelle Prüfung, wie weit die Reinigung von $Ca(NO_3)_2$-Lösungen durch Umkristallisieren vorgeschritten ist.

Reif.

**Über eine neue Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Wassermengen in Silikaten.** Von E. Dittler und H. Hueber. *Ztschr. anorg. Chem.*, **195**, *41 (1931)*. (Mineralogisches Institut der Universität Wien.)

Prinzip: Verfasser übertragen die von J. Lindner *(Ber. 55, 2025 [1922])* angegebene Methode der maßanalytischen Wasserbestimmung bei der organischen Elementaranalyse auf die Silikatanalyse: das Wasser wird bei hoher Temperatur ausgetrieben, in α-Naphthyloxychlorphosphin $C_{10}H_7POCl_2$ aufgefangen, dabei zu HCl umgesetzt und diese titriert.

$$RPOCl_2 + 2\,H_2O = RPO(OH)_2 + 2\,HCl;\quad RPOCl_2 + RPO(OH)_2 = 2\,RPO_2 + 2\,HCl.$$
$$R = C_{10}H_7.$$

Ausführung: Im Original ist die Apparatur näher beschrieben, das Mineral wird im Platinschiffchen in einem Quarzrohr im elektrischen Ofen erhitzt, vor der eigentlichen Analyse ist eine Blindprobe zu machen. An den von den Verfassern abgeänderten Phosphinapparat schließt sich ein Absorptionsgefäß mit 0,01 n-NaOH, welche die HCl auffängt. Die Rücktitration erfolgt mit 0,01 n-HCl.

Reif.

**Die Bestimmung von Jodid neben Bromid und Chlorid.** Von Fr. L. Hahn. *Ztschr. anorg. Chem.*, **195**, *75 (1931)*. (Chemisches Institut der Universität Frankfurt am Main.)

Jodid kann potentiometrisch entweder so bestimmt werden, daß man unter Zugabe von $CCl_4$ bis zum ersten Wendepunkt mit 0,01 n-$KMnO_4$ titriert (Verbrauch von einem Äquivalent $KMnO_4$) oder ohne Zusatz bis zum zweiten Wendepunkt (doppelter Verbrauch). Der zweite Umschlag kann auch ohne Potentiometer erfaßt werden, indem man unter Zusatz von $CCl_4$ bis zum Verschwinden der Jodfarbe titriert.

Reif.

**„Direktgrün B", ein neues, sehr empfindliches Reagens auf Kupfer.** Von M. P. Sisley und M. David. *Bull. Soc. chim. France [4]*, **47**, *1188—92 (1930)*. (Labor. von Vulliod Ancel, Villeurbane.)

Im Laufe von Färbeversuchen beobachteten die Verfasser, daß die blaugrüne Färbung wäßriger Lösungen von „Direktgrün B" beim Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad schnell nach Violettrosa umschlug. Als Ursache der Reaktion wurden Spuren Cu festgestellt, daherrührend, daß das benutzte destillierte Wasser durch Kondensation von industriellem Dampf in einer Cu-Schlange hergestellt war. Dieser Farbumschlag trat jedoch mit Cu-freiem Wasser nicht ein. Die für

den Eintritt dieser Reaktion erforderlichen Bedingungen wurden mit reinsten Reagenzien eingehend untersucht: sie tritt zwischen $p_H = 6$ und $p_H = 9$ ein, das heißt, im neutralen oder schwach alkalischen, dagegen nicht im sauren Medium. Das Verhältnis Farbstoff : Cu kann zwischen 6 und 50 liegen; doch ist die Reaktion auch bei dem Verhältnis 100 noch wahrnehmbar; zirka 10 scheint am günstigsten zu sein. Wenn die Cu-Konzentration 0,1 mg in 1 Liter beträgt, tritt der Farbumschlag noch deutlich ein (Grenzkonzentration = 1 : 10,000.000), schnell beim Erhitzen, bei Zimmertemperatur erst nach längerem Stehen (24 Stunden); diese Reaktion ist also viel empfindlicher als alle bekannten Cu-Reaktionen. Das Anion des Cu-Salzes ist belanglos; untersucht wurden: Chlorid, Nitrat und Acetat. Andere Metalle, wie Fe, Cr und Hg, geben mit dem Farbstoff Niederschläge, aber keinen Farbumschlag; nur Ag ruft gelbbraune Färbung hervor; genannte Metalle können daher die Cu-Reaktion maskieren. Neutralsalze, wie NaCl, $Na_2SO_4$, $NaNO_3$, Na-Acetat, Na- und K-Tartrat, $NH_4Cl$ und besonders $K_2SO_4$, verzögern die Reaktion stark. Kolloide, wie Seifenlösung, Gelatine, maskieren die Reaktion; man muß dann das Cu in der Asche suchen.

Durchführung des Nachweises: Die auf Cu zu prüfende Flüssigkeit wird neutralisiert und zu mehreren Proben derselben werden Farbstofflösungen von verschiedener Konzentration hinzugefügt; hierauf wird 15 Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt. Durch Vergleich der entstandenen Farbintensitäten kann der Cu-Gehalt geschätzt werden. Die Reaktion gestattet den Nachweis von absolut Cu-freiem Wasser und dürfte daher für physiologische und bakteriologische Untersuchungen wertvoll sein. A. Bondi.

**Neue analytische Anwendungen der Reaktion des Ammoniaks auf Resorzin in Gegenwart von Kationen.** Von Ligor Bey. *Bull. Soc. chim. France [4]*, **47**, *1192—93 (1930)*. (Chemisches Institut der Universität Stambul.)

Bei Anwesenheit der folgenden Kationen: Zn, Cd, Cu, Sn und Pb gibt Resorzin mit $NH_3$ Gelbfärbung, die im Verlauf weniger Minuten nach Blau umschlägt. Diese Reaktion hat Verfasser bereits für den Nachweis sehr geringer Mengen Blei[1]), Campo del Gerdan[2]) für denjenigen des Zinks und A. Jaworowski[3]) für die qualitative Analyse von Cu ausgewertet. Hier wird der Nachweis von Cd und Sn beschrieben.

Nachweis des Cd: Man versetzt die auf Cd zu prüfende Lösung mit $NH_3$ bis zur Wiederlösung des Hydroxyds (Überschuß von $NH_3$ ist zu vermeiden!) und fügt vorsichtig eine 5%ige ätherische Lösung von Resorzin hinzu. An der Trennungsfläche bildet sich ein blauer Ring, und zwar noch bei Verwendung einer 0,0011%igen Lösung von $CdCl_2 \cdot 2\,H_2O$ nach 26 Minuten; dieser blaue Ring ist unbeständig und geht nach 5 bis 10 Minuten in Violett über. Bei noch geringeren Konzentrationen wird nur der violette, nicht charakteristische Ring erhalten. Befinden sich Cd und Cu zugleich in ammonikalischer Lösung, so gibt nach Zusatz von KCN bis zur Entfärbung nur Cd obige Reaktion, falls ein nicht zu großer

[1]) Ligor Bey und M. Faillebin, *Bull. Soc. chim. [4]*, **45**, *225 (1929)*.

[2]) *Chem. Ztrlbl. 1909*, **II**, *474*.

[3]) *Chem. Ztrlbl. 1896*, **I**, *770*.

Überschuß von Cu vorhanden ist. Andernfalls muß vor Ausführung der Reaktion mit Resorzin das Cd mit $H_2S$ gefällt und wieder in $HNO_3$ gelöst werden.

Nachweis von Sn: Dieser Nachweis ist viel empfindlicher, wenn das Sn in vierwertiger Form vorliegt; zweiwertiges Sn wird vor Ausführung des Nachweises mit Br oxydiert. Zur Prüfung auf Sn versetzt man die Lösung mit 1 bis 3 ccm $NH_3$ (D. 0,92), schüttelt einige Minuten und gibt 2 bis 3 ccm wäßrige, 5%ige Resorzinlösung hinzu. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird in 2 bis 20 Minuten blau. Bei minimalen Sn-Konzentrationen fügt man besser 2 bis 3 ccm einer $NH_3$-Lösung hinzu, welche 5 ccm konzentriertes $NH_3$ in 100 ccm Wasser enthält. Es konnte noch Sn in einer 0,0015%igen Lösung von $SnCl_2$, $2\,H_2O$ nach erfolgter Oxydation nachgewiesen werden. Noch geringere Sn-Konzentrationen rufen nur eine nicht charakteristische Grünfärbung hervor, die bald in Grau übergeht. $SbCl_3$ stört nicht, wenn seine Menge nicht allzu groß ist. Falls die zu prüfenden Ionen nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sind, empfiehlt Verfasser zum Vergleich die Vornahme eines Blindversuches.

A. Bondi.

**Mikrochemischer Nachweis von Silber als $AgN_3$.** Von R. Uzel. *(Coll. Trav. chim. Tschécoslovaquie,* **2**, *300—303 (1930). Festschrift B. Brauner.*

Der mikrochemische Nachweis des Silbers als $AgN_3$ besitzt verschiedene Vorzüge vor demjenigen als AgCl. Silberazid wird viel leichter als AgCl in kristalliner Form abgeschieden, und die Kristalle besitzen ein viel charakteristischeres Aussehen.

Ausführung des Nachweises: Auf einem Objektträger gibt man zu einem Tropfen der neutralen, auf Ag zu prüfenden Lösung etwas festes Natriumazid. Der entstehende Niederschlag wird in 10%igem $NH_3$ gelöst. Nach kurzer Zeit scheidet sich bei Zimmertemperatur aus dieser Lösung das $AgN_3$ in Tafeln und Nädelchen ab.

Erfassungsgrenze: 0,2 $\gamma$. $AgN_3$ ist im Dunkeln unbeschränkt haltbar, zersetzt sich jedoch langsam im Tageslicht. Als $AgN_3$ kann das Ag auch in Gegenwart größerer Mengen von Pb, Hg und Tl nachgewiesen werden.

A. Bondi.

# Bücherschau.

**Mikrochemisches Praktikum**, eine Anleitung zur Ausfunrung der wichtigsten mikrochemischen Handgriffe, Reaktionen und Bestimmungen mit Ausnahme der quantitativen organischen Mikroanlayse von FRIEDRICH EMICH, Dr. phil. h. c., Dr. ing. E. h., ordentl. Professor an der Technischen Hochschule Graz, wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien. Zweite Auflage mit einem Abschnitt über Tüpfelanalyse von Dr. FRITZ FEIGL, Privatdozent an der Universität Wien. Mit 83 Abbildungen. München, Verlag von J. F. Bergmann. 1931. XII und 157 S.

Wenige Wochen nach Vollendung des 70. Lebensjahres hat der Altmeister der Mikrochemie die Mitwelt mit einer neuen Bearbeitung seines mikrochemischen Praktikums überrascht. Das seiner Frau gewidmete Buch, das auf jeder Seite die sichere Hand des Meisters erkennen läßt, ist ein lebendiger Ausdruck unermüdlichen Arbeitswillens und ein Beweis unverminderter Schaffenskraft.

Das Buch läßt eine gründliche Umarbeitung erkennen. Es sind zahlreiche Kürzungen vorgenommen worden, eine ganze Anzahl von Abbildungen ist geschwunden und es sind dafür neue, wichtige Hilfsmittel betreffende aufgenommen worden. Der Text weist knappste Fassung auf, ohne daß irgendwo ein Mangel an Klarheit des Ausdruckes auch für den Neuling in der Sache zu spüren wäre. Auch die Gruppierung des Inhalts hat an Übersichtlichkeit gewonnen. Es sind auch einige Abschnitte von größerem Umfange aufgenommen worden, nämlich über die vom Verfasser in den letzten Jahren mit so schönen Erfolgen bearbeiteten Schlierenbeobachtungen, über die neuen Fraktionier- und Kristallisationsmethoden sowie über die Tüpfelanalyse (die letztere bearbeitet von Herrn FRITZ FEIGL, der sich um ihre Ausgestaltung große Verdienste erworben hat). Gleichwohl ist es dem Verfasser gelungen, den Umfang um 17 Seiten zu kürzen, obwohl alle bemerkenswerten Angaben in der Literatur berücksichtigt worden sind, wie es der Gewissenhaftigkeit des Verfassers hinsichtlich der Beachtung der Verdienste anderer entspricht.

Der Leser, der sich in seiner Studienzeit des Buches bedient, empfängt somit für sein ganzes Leben überaus wertvolle Anregungen nicht nur in sachlicher Beziehung, sondern hinsichtlich der Art, wie die Pflege der Wissenschaft zu betreiben ist. Aber auch der Erfahrene, der Forscher und Lehrer, wird das Buch mit Gewinn zur Hand nehmen, das die Verdienste des Verfassers um die Erweiterung und Sicherung des Wirkungsbereiches des Chemikers auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaften in die richtige Beleuchtung treten läßt.

W. BÖTTGER.

**Mitteilungen der Metallgesellschaft.** Im Heft 4 dieser schön ausgestatteten Zeitschrift ist vom Leiter des Physikalisch-Chemischen und Metall-Laboratoriums der Metallgesellschaft A. G., Frankfurt a. M., Professor Dr. v. HALBAN, eine zusammenfassende Beschreibung der neu eingerichteten Forschungslaboratorien der Metallgesellschaft nebst vielen sehr interessanten Abbildungen enthalten, worauf wir besonders hinweisen möchten.

**Chemiker-Kalender 1931.** Herausgegeben von Prof. Dr. J. KOPPEL. Verlag Julius Springer, Berlin 1931 (2 Bände, 3 Teile), geb. 20 Mk.

Der 52. Jahrgang dieses bewährten Hilfsbuches zeigt wieder in zwei Bändchen die sehr zweckmäßige Dreiteilung: I. Kalendarium, Taschenbuch und wichtige Hilfstabellen fürs Laboratorium. II. Tabellarische Übersicht über Eigenschaften anorganischer und organischer Verbindungen, Löslichkeitstabellen, Analyse und chemisch-technische Untersuchungen. III. Theoretischer Teil.

Der Band II hat sehr wertvolle Umarbeitungen und Ergänzungen erfahren. Das Kapitel über „Maßanalyse" wurde vom Herausgeber neu bearbeitet und viele technisch-chemische Untersuchungsmethoden neu aufgenommen, wie: „Keramik", „Glas", „Färberei und Textilveredlung", „Kautschuk, Guttapercha, Balata". „Eisen", „Fette, Wachse, Harze" wurden umgearbeitet und erweitert..

Besonders sei auch auf den theoretischen Teil hingewiesen, der sich zur Aufgabe macht, obwohl der Kalender in erster Linie zur Förderung der praktischen Tätigkeit bestimmt ist, rein wissenschaftliche Probleme und Anschauungen in leicht zugänglichen Formen zu vermitteln. Dadurch wird der Chemiker-Kalender für den Fabrikchemiker, der nicht über Spezialwerke verfügt, geradezu unentbehrlich. Die Leser unserer Zeitschrift finden in den Abschnitten über Mikroanalyse und Spezifische Reaktionen die wichtigsten Anregungen zu dieser Arbeitsmethodik.

Auf dem Gebiete der chemisch-technischen Analyse wird der Chemiker-Kalender in vielen Fällen umfangreiche und kostspielige Handbücher dieser Art ersetzen.

STREBINGER.

**Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie.** Von W. D. TREADWELL. I. Band: Qualitative Analyse. Verlag F. Deuticke, Wien-Leipzig. XIV., vermehrte und verbesserte Auflage. 1930.

Eine umgearbeitete Auflage dieses sehr verbreiteten Buches war schon lange dringend erwünscht. In der vorliegenden vierzehnten Auflage sind die Kapitel über Ionentheorie, Seltene Erden und Platinmetalle neu geschrieben worden, außerdem die Abschnitte über die Säuren des Phosphors und über die Kieselsäuren weitgehend geändert worden. Leider sind mikroanalytische Nachweismethoden, welche heute kein Spezialgebiet mehr darstellen, sondern schon lange zum allgemeinen Rüstzeug des Analytikers gehören, in der vorliegenden Neuauflage noch nicht berücksichtigt. Diese könnten ohne Vergrößerung des Buchumfanges gebracht werden, wenn auf die ausführliche Behandlung der trockenen Proben, die ohnedies nur als orientierende Vorproben zu werten sind, verzichtet wird, was ohne Schaden für die Ausbildung des Analytikers geschehen könnte. Im allgemeinen Teil sind manche Kapitel für den physikalisch-chemisch

Ungeschulten etwas zu ausführlich, wie z. B. die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten, diese würden, um beim Anfänger nicht ein unklares Bild erscheinen zu lassen, besser wegbleiben.

Besonders wertvoll ist die zusammenfassende Darstellung der Reaktionen der selteneren Elemente, wodurch dem Leser die Möglichkeit gegeben ist, diese in den gebräuchlichen Schwefelwasserstoffgang einzuordnen.

Das Buch, das eine sehr übersichtliche Anordnung des Stoffes besitzt, wird beim Unterricht mit Vorteil verwendet werden können, und auch der in der Praxis stehende Chemiker wird es als Nachschlagebuch gerne zu Rate ziehen.

STREBINGER.

**Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie.** Von W. D. TREADWELL. II. Band: Quantitative Analyse. XI. Auflage. Verlag F. Deuticke, Wien-Leipzig, 1930.

Der „TREADWELL" zählt zu den verbreitetsten Lehrbüchern der analytischen Chemie und ist sowohl bei den Studierenden wie bei den in der chemischen Praxis tätigen Chemikern gleich beliebt. Jede neue Auflage wird daher mit Interesse erwartet. Vor mir liegt nun die XI. Auflage (fünfter, unveränderter Abdruck). Kann es möglich sein, daß eine so vielseitig verwendete Wissenschaft wie die analytische Chemie seit 1922, in welchem Jahre das letztemal laut Vorwort des Verfassers „zahlreiche Verbesserungen" berücksichtigt wurden, stillgestanden hat? Es wäre im Interesse der guten Tradition des Buches, wenn die kommende XII. Auflage als umgearbeitet und ergänzt erscheinen würde.

STREBINGER.

# Varia.

**Fritz Pregl †.** Mit großen akademischen Ehren, in Anwesenheit von Vertretern des Bundes, des Landes und der Gemeinde fand am 15. Dezember 1930 in Graz das Leichenbegängnis FRITZ PREGLS statt. Aus dem Institut für medizinische Chemie, in dem die irdischen Überreste seines verewigten Vorstandes unter Palmen und zahlreichen Kränzen aufgebahrt waren, wurde der Sarg in die Aula der Universität gebracht. Hier hatten sich die Spitzen der staatlichen sowie der Grazer und auswärtigen akademischen Behörden eingefunden, eine dichtgedrängte Menschenmenge erfüllte die Aula und den Universitätsplatz.

Prorektor Prof. Dr. H. BEITZKE (für den erkrankten Rektor) hielt im Namen der Universität und der medizinischen Fakultät die Trauerrede. Sodann entbot Prof. Dr. A. SKRABAL in Vertretung der Akademie der Wissenschaften in Wien dem erfolgreichen Forscher und Chemiker die letzten Grüße, Prof. Dr. H. LIEB sprach im Namen der Assistenten und Schüler des Verstorbenen, der Obmann des Deutschen Mediziner-Vereines KOLLER für die Studentenschaft und Privatdozent Dr. R. STREBINGER als Vertreter der Redaktion und des Verlages unserer Zeitschrift MIKROCHEMIE.

Nach einem Trauerchor, den die Akademische Sängerschaft „Gothia" mit ihrem Altherrenverband unter Leitung ihres Chormeisters WEIS-OSTBORN zum Vortrag brachte, wurde der Sarg, gefolgt von einem schier endlosen Leichenzuge, auf den Friedhof von St. Leonhard überführt, wo FRITZ PREGL zur ewigen Ruhe bestattet wurde.

**Dr. G. Klein**, früherer o. Professor und Vorstand des Pflanzenphysiologischen Instituts der Universität Wien, jetzt Leiter des Biolaboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen (Rhein), wurde zum o. Honorarprofessor der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät Heidelberg ernannt.

**Prof. Dr. P. Trendelenburg**, Ordinarius für Pharmakologie und Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität Berlin, ist am 3. Februar d. J. im Alter von 46 Jahren gestorben.